

歴史的組積造建築の塩類風化メカニズムと
多孔質材料中の塩溶液の移動性状に関する研究

2022 年

水谷 悦子

序文

本研究は、組積造建築の塩類風化メカニズムの解明と多孔質材料中の塩溶液の輸送性状の定量的予測に関するものである。

塩類風化は多孔質材料中で水分蒸発や温度低下による溶解度の低下により、空隙に存在する水溶液中に溶解していた塩類が結晶化し、結晶が空隙に及ぼす応力によって材料が破壊される現象である¹⁾。塩の析出が多孔質材料に被害を与えることは、古くから認識されており、紀元前5世紀のヘロドトスが記した歴史書にも既に土壌からの塩類がピラミッドに損傷を与えていることを示す記述が見られる^{2,3)}。塩の析出は材料そのものを物理的に破壊してしまうため、彫刻や壁画等の装飾はもちろん、レンガやモルタル、石材と言った材料自体も歴史的観点から保存の対象となる歴史的組積造建築においては特にその対策が求められている^{4,5)}。また塩の析出が劣化損傷を直接的に引き起こしていない場合でも、多孔質材料中の塩類の存在が材料の強度の低下を招くことが知られており⁶⁾、橋や道路などの大型構造物も含む様々な建築物で問題になっている(写真 0.1)^{7, 8,9,10)}。そのため多孔質材料中の塩の問題を対象とする学術分野は幅広く、これまで地質学、地盤工学、土壌物理学、建築材料学、建築環境工学、材料工学、土木工学、文化財保存科学、無機化学、物理学など様々な分野で研究が行われ、その内容は塩析出に関する理論的な検討から実現場での長期的な劣化対策の検討まで多岐にわたる。しかしながら、塩類風化を防止・抑制する解決策はおろか、多孔質材料中での塩析出、劣化損傷メカニズムも十分に明らかになったとは言い難い。組積造建築では温湿度制御、防水シートや含浸材による防水層の設置、湿布剤や電気的手法による脱塩、犠牲漆喰の施工など塩類風化に対する様々な取り組みがされてきたが^{7,11,12,13,14)}、それぞれの方法において解決すべき課題があるため依然として抜本的解決に至っていない。



写真 0.1 トリノの住宅（左）とミラノ大聖堂（右）における塩の析出
(2015年6月筆者撮影)

塩による劣化損傷は多孔質材料中の結晶化に伴う応力が材料の破壊応力を超える際に生じる。結晶化に伴う応力は1：塩の種類、2：対象となる材料（多孔質材料）の物理化学的特性、3：環境条件の3つが複合的に作用する^{1,15,16,17,18,19}。

塩の種類によって、析出によって発現する応力の強さ、析出や潮解といった相変化が生じる環境条件、溶液の熱力学的特性が異なる。また材料表面での析出は材料の劣化損傷に寄与せず審美性にのみ影響を与える一方、材料内部での析出は材料の物理的破壊を引き起こすため、析出している塩類が実際に劣化損傷に影響を与えているかどうかの判断が必要になる。また直接析出している塩に対して、溶液中に存在するイオンが影響を与え析出を助長させることもあり、厳密には複数の塩のイオンの相互作用を考慮した検討が必要である。

多孔質材料の細孔構造、機械的特性、熱・水分に関する移動や蓄積の違いは、塩類析出に伴う材料の劣化のしやすさに影響する。こうした材料物性には空隙の幾何学性に依存する物理的特性と鉱物学的組成に依存する電気化学的特性の両方が影響を及ぼす。

材料が接する屋内外空間の温・湿度、気流や屋外の日射や降水といった環境要因は塩の析出、溶解、潮解、風解(水和物が空气中で水分を失う現象)、水和といった5種類の相変化や析出に影響を与える蒸発速度、塩の結晶の膨張収縮といった動力的な要因に影響を及ぼす。また材料のエアロゾル等の大気降下物の材料への付着や地下水からの吸水等は塩類の供給源としても作用し、後者の水分移動はイオンの輸送要因にもなる²⁰。

このように塩類風化メカニズムの解明には多くの要因を総合的に検討することが必要になる。

こうした複数の事象が絡む塩類析出の現象のメカニズムの解明や適切な防止・抑制の対策の提案に定量的に検討可能な方法として、塩の析出と溶解を含む予測モデルの利用があり、既にいくつかのモデルの提案が行われている^{21,22,23,24}。しかしながら、材料内での水、イオン、塩の結晶を定量化する手法が限られていることから解析モデルの妥当性の確認は限定的である。また材料と塩溶液の種類組み合わせが輸送現象、塩析出性状、劣化損傷度に影響することを考慮する必要がある。

第1部「歴史的組積造建築における塩類風化の実態と対策」では、塩類の析出による壁体の劣化損傷の問題を抱えているトルコ・イスタンブールのハギア・ソフィア大聖堂を対象に検討を行う。大聖堂における劣化に影響していると考えられる、1：大聖堂の析出塩の特性、2：方位等の違いを考慮した屋外環境と大聖堂内部の環境、3：壁体構成や材料の物理的特性の影響を総合的に踏まえ、塩析出による劣化メカニズムと適切な保存対策処置についての検討を行う。

第2部「レンガの表面電気的特性と塩析出が塩溶液の拡散係数に及ぼす影響」では、組積造

建築における壁体の乾燥に伴う塩の析出と集積の問題に対して、抑制策を検討する上で重要になる、多孔質材料中の塩溶液の移動と析出の定量的な予測を目的として、組積造建築の主な構成材料である焼成レンガを対象に、塩溶液の物理的特性、表面電荷、塩の析出が与える影響を明らかにすることを目的に検討を行う。

参考文献

- 1) Andrew Goudie and Heather Viles: Salt Weathering Hazards Wiley 1997
- 2) Charola, A.E., 2000. Salts in the deterioration of porous materials: An overview. *Journal of the American Institute for Conservation*, 39, 327-343.
- 3) Herodotus, 0420 B.C. History: "I observed ... that salt exuded from the soil to such an extent as even to injure the pyramids." 2.12 (Book 2).
- 4) Kuchitsu, N., Ishizaki, T. et al., 2000. Salt weathering of the brick monuments in Ayutthaya, Thailand. *Engineering Geology*, 55, 91-99.
- 5) Fodde, E. (2008) 'The influence of soluble salts on the decay of Moenjodaro , Pakistan', *structural survey*, Vol. 26(Issue: 3), pp.223-241.
doi: 10.1108/02630800810887117.
- 6) Goudie, A.S., 1999b. Experimental salt weathering of limestones in relation to rock properties. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24, 715-724.
- 7) J. Broomfield, *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair*, Taylor & Francis, New York, NY, USA, 2nd edition, 2007
- 8) E. S. LARSEN , C. B. NIELSEN , Decay of bricks due to salt , *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, 1990, 23, 16-25
- 9) J. M. P. Q. Delgado, A. S. Guimarães, I. V. P. de Freitas, Iñigo Antepara, Václav Kolí, and Robert Herný, Salt Damage and Rising Damp Treatment in Building Structures, *Advances in Materials Science and Engineering Volume 2016*, Article ID 1280894, 13 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/1280894>
- 10) Barbara Lubelli , Rob P.J. van Hees , Caspar J.W.P. Groot , The role of sea salts in the occurrence of different damage mechanisms and decay patterns on brick masonry, *Construction and Building Materials* 18 (2004) 119–124
- 11) A. Sawdy, B. Lubelli, V. Voronina, and L. Pel, "Optimizing the extraction of soluble salts from porous materials by poultices," *Studies in Conservation*, vol. 55, no. 1, pp.26–40, 2010.
- 12) L. M. Ottosen and I. Rorig-Dalgaard, "Desalination of a brick " by application of an

- electric DC field," *Materials and Structures*, vol. 42, no. 7, pp. 961–971, 2009.
- 13) K. Kamran, L. Pel, A. Sawdy, H. Huinink, and K. Kopinga, "Desalination of porous building materials by electrokinetics: an NMR study," *Materials and Structures*, vol. 45, no. 1-2, pp. 297–308, 2012.
 - 14) I. Rorig-Dalgaard, Further developments of a poultice for electrochemical desalination of porous building materials: minimization of side effects, *Materials and Structures* (2015) 48:1901–1917
 - 15) Scherer, G. W. (2004), Stress from crystallization of salt, *Cement and Concrete Research*, 34 (9), 1613–1624, doi:10.1016/j.cemconres.2003.12.034.
 - 16) E. Doehne, "Salt weathering: a selective review," *Geological Society Special Publication*, vol. 205, no. 1, pp. 51–64, 2002.
 - 17) Scherer, G. W., R. Flatt, and G. Wheeler (2001), Materials Science Research for the Conservation of Sculpture and Monuments, *MRS Bulletin*, 26 (1), 44–50.
 - 18) H. Derluyn, SALT TRANSPORT AND CRYSTALLIZATION IN POROUS LIMESTONE: NEUTRON - X-RAY IMAGING AND POROMECHANICAL MODELING, Diss. ETH No. 20673, 2012
 - 19) Swe Yu, Chiaki T. Oguchi, Role of pore size distribution in salt uptake, damage, and predicting salt susceptibility of eight types of Japanese building stones, *Engineering Geology* 115 (2010) 226–236
 - 20) Torfs, K. & Van Grieken, R., 1997. Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. *Atmospheric Environment*, 31, 2179-2192.
 - 21) Marcin Koniorczyk, Dariusz Gawin, Modelling of salt crystallization in building materials with microstructure – Poromechanical approach, *Construction and Building Materials*, Volume 36, November 2012, Pages 860-873
 - 22) Marcin Koniorczyk, Piotr Konca, Experimental and numerical investigation of sodium sulphate crystallization in porous materials, *Heat Mass Transfer* (2013) 49:437–449
 - 23) G. Castellazzi, C. Coll, S. de Miranda, G. Formica, E. Gabrielli, L. Molari, F. Ubertini, A coupled multiphase model for hygrothermal analysis of masonry structures and prediction of stress induced by salt crystallization, *Construction and Building Materials*, Volume 41, April 2013, Pages 717-731
 - 24) Hannelore Derluyn a,b,n, Peter Moonen a,b, Jan Carmeliet a, Deformation and damage due to drying-induced salt crystallization in porous limestone, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Volume 63, February 2014, Pages 242-255

目次

第1部：歴史的組積造建築における塩類風化の実態と対策

第1章 序章.....	3
1-1. 研究背景.....	3
1-2. 既往研究.....	5
1-2-1. ハギア・ソフィア大聖堂の保存に関する研究.....	5
1-2-2. 組積造建造物における熱水分性状に関する研究.....	6
1-3. 第1部の研究の目的.....	7
1-4. 第一部の研究構成.....	8
第2章 大聖堂の概要—歴史の変遷と壁体の劣化状態—.....	13
2-1. はじめに.....	13
2-2. ハギア・ソフィア大聖堂の概要.....	13
2-3. ハギア・ソフィア大聖堂の空間構成.....	14
2-4. 大聖堂周辺の地理的と気候条件.....	16
2-5. 大聖堂の壁体構成と第2コーニスの修復履歴.....	19
2-5-1. 外壁の壁体構成.....	19
2-5-2. 外装材の使用とその変遷.....	21
2-5-3. 内装の剥落と修復履歴.....	23
2-6. まとめ.....	25
第3章 大聖堂の劣化に影響する塩類とその特性.....	28
3-1. はじめに.....	28
3-2. 北西エクセドラにおける析出塩の同定結果.....	28
3-3. 材料内に含まれる塩類の分析.....	31
3-3-1. 分析対象と方法.....	31
3-3-2. 分析結果.....	33

3-4. 北西エクセドラにおける塩析出の経年変化.....	35
3-4-1. 塩の析出状態に季節的な変化が見られる塩.....	35
3-4-2. 経年変化が見られる箇所の定点観察.....	37
3-5. 経年変化の生じる塩類の特性.....	38
3-5-1. 塩の析出応力 ³⁻⁵⁾	39
3-5-2. 硝酸ナトリウム塩.....	41
3-5-3. 硫酸ナトリウム塩.....	41
3-6. まとめ.....	43
4章 大聖堂の空間の温湿度環境および壁体の水分性状の測定による塩析出による劣化要因の検討.....	45
4-1. はじめに.....	45
4-2. 室内温湿度環境の測定.....	45
4-2-1. 温湿度測定概要.....	45
4-2-2. 大聖堂の温湿度環境の特徴.....	46
4-2-3. 温湿度環境の経年変化に関する検討.....	49
4-3. 室内の温湿度環境と塩の析出性状との関係の考察.....	49
4-3-1. 北西エクセドラの温湿度分布と塩析出の関係.....	49
4-3-2. 室内温湿度と相図の比較による塩析出メカニズムの検討.....	51
4-4. 含水率の測定および熱画像調査による壁体の水分性状の把握.....	52
4-4-1. 測定概要.....	52
4-4-2. 含水率の水平分布.....	53
4-4-3. 熱画像による壁体の濡れおよび浮きの調査.....	56
4-5. 第2コーニスの含水率と内壁の劣化状態の比較.....	58
4-5-1. 室内側表面の劣化状態.....	58
4-5-2. 内壁の劣化状態と壁体の含水率の関係.....	62
4-6. 屋根の内部の水分ポテンシャル測定による屋根の隙間からの水分浸透の影響の検討.....	64
4-6-1. 測定概要.....	64
4-6-2. 測定結果.....	65
4-7. 屋外側の壁体の劣化状況.....	67
4-8. まとめ.....	71
第5章 熱水分同時移動解析の基礎理論と解析方法.....	73
5-1. はじめに.....	73

5-2. 基礎方程式.....	73
5-3. 壁体内外の表面における熱水分収支	74
5-4. 熱水分同時移動方程式の離散化.....	75
5-5. 熱水分移動の差分化	76
5-6. 境界面における伝導率.....	78
5-7. まとめ	79
第6章 大聖堂の壁体構成材料の技法とその材料物性の同定	80
6-1. はじめに	80
6-2. 大聖堂の壁体構成材料とその技法	80
6-2-1. 大聖堂の修復に用いられるレンガの製造・技法に関するヒアリング調査.....	80
6-2-2. 大聖堂に使用されているモルタルの特性	82
6-3. 壁体構成材料の空隙構造と平衡含水率	84
6-3-1. 材料中の水分	84
6-3-2. 密度、空隙率	85
6-3-3. 平衡含水率の測定	86
6-4. 水分拡散係数の同定	87
6-4-1. レンガと目地モルタルの吸水実験	88
6-4-2. 外装材の吸水実験.....	89
6-5. 熱水分同時移動解析のための熱、湿気伝導率の整理	92
6-5-1. 平衡含水率	93
6-5-2. 熱伝導率.....	94
6-5-3. 容積比熱.....	95
6-5-4. 水分移動係数	96
6-6. まとめ	99
第7章 熱水分同時移動解析による第2コーニスの壁体の高含水率要因とその対策に関する検討.....	101
7-1. はじめに	101
7-2. 壁体の熱水移動解析モデルの概要	102
7-2-1. 数値解析モデルの幾何学形状および壁体構成	102
7-2-2. 数値解析モデルの初期条件と境界条件	103
7-3. エクセドラの方位と含水状態の関係.....	106
7-3-1. 計算条件	106
7-3-2. 西側壁体の含水率の測定値と計算値の比較による妥当性の検証.....	107
7-3-3. 日射とWDRが壁体の含水率上昇に与える影響	108

7-3-4. 第2コーニスにおける高含水率の要因に関する考察	113
7-4. 2013年～2014年にかけての西側壁体の外装再被覆に伴う壁体の水分状態の変化 に関する検討	115
7-4-1. 計算条件	115
7-4-2. 結果と考察	115
7-5. 雨水の浸透を抑制するための適切な外装の施工方法に関する検討	117
7-5-1. 計算条件	117
7-5-2. 結果と考察	118
7-6. まとめ	119
第8章 第1部の総括	122
8-1. 第1部のまとめ	122
8-2. 今後の課題	125

第2部：レンガの表面電気的特性と塩析出が塩溶液の拡散係数に及ぼす影響

第1章 序章.....	127
1-1. はじめに	127
1-2. 既往研究	128
1-2-1. 塩類風化の予測モデルの開発の近年の動向.....	128
1-2-2. 溶液移動のポテンシャルに関する研究.....	129
1-2-3. 塩溶液の移動に関する研究	129
1-2-4. 土壌物理、セメント工学分野における塩類の輸送性状に関する研究.....	131
1-2-5. 塩を含んだ材料の乾燥過程の塩析出性状に関する研究.....	133
1-2-6. 多孔質材料中の溶液の移動に塩類が与える影響についての研究的課題.....	134
1-3. 第2部の研究目的.....	134
1-4. 第2部の研究構成.....	134
第2章 熱水分塩同時移動と析出・溶解過程の連成の解析に関する基礎理論と溶液の移動に影響を与える因子.....	142
2-1. はじめに	142
2-2. 熱水分塩同時移動析出溶解連成の解析の基礎理論.....	142
2-2-1. 解析上の仮定	142
2-2-2. 質量収支式.....	143
2-2-3. エネルギー収支式.....	144
2-2-4. 塩の析出量.....	145
2-3. 多孔質材料における溶液の流れの理論.....	146
2-3-1. 円管内での溶液の流れ (Hagen-Poiseuille の流れ)	147
2-3-2. 多孔質材料中の溶液の流れに関する理論 (Kozeny-Carman 式の導出)	148
2-3-3. 溶液の物理的特性が多孔質材料中の溶液の流れに与える影響.....	150
2-4. 空隙表面電荷が物質移動性状に及ぼす影響.....	151
2-4-1. 表面電荷近傍の電気的特性とイオンの分布.....	151
2-4-2. 多孔質材料中での吸水過程の陽イオンの吸着現象.....	152
2-5. まとめ	154
第3章 焼成レンガの空隙構造と水分移動物性.....	157
3-1. はじめに	157

3-2. 第2部の実験に用いるレンガの組成	158
3-3. 密度・飽和含水率・空隙率の測定	160
3-4. 細孔径分布の測定.....	161
3-4-1. 細孔半径と水分移動メカニズムの関係	161
3-4-2. 細孔径分布の測定概要.....	162
3-4-3. 細孔径分布の測定結果.....	163
3-5. 平衡含水率曲線の同定	165
3-6. 水分拡散係数の同定	166
3-6-1. 毛管力による水分輸送の原理とボルツマン変換による拡散係数の同定	166
3-6-2. Brick 2 の不均質性が水分拡散係数に与える影響	168
3-7. まとめ	169
第4章 吸水実験による純水と塩溶液の拡散係数の測定.....	171
4-1. はじめに	171
4-2. 吸水実験の方法と手順.....	171
4-2-1. 実験概要.....	171
4-2-2. 重量測定による毛管吸収係数の同定.....	171
4-2-3. ガンマ線減衰法による吸水実験.....	172
4-3. 実験結果.....	174
4-3-1. 重量測定による毛管吸収係数 (Capillary Absorption Coefficient) の測定...174	
4-3-2. ガンマ線減衰法による測定結果の λ - profile.....	177
4-4. 溶液の物理的特性が塩溶液の移動に及ぼす影響	179
4-4-1. 溶液の物理的特性から想定される毛管吸収係数と溶液の拡散係数	179
4-4-2. 毛管吸収係数の測定値と溶液の物理的特性による推定値の比較	182
4-4-3. 実験から得られた塩溶液の拡散係数と溶液の物理的特性による推定値の比較	183
4-5. まとめ	188
第5章 電気粘性効果が溶液の移動に及ぼす影響の検討.....	190
5-1. はじめに	190
5-2. 焼成レンガの表面電気的特性の測定.....	190
5-2-1. ゼータ電位の測定	190
5-2-2. 陽イオン交換容量(CEC)の測定	191
5-2-3. 測定結果.....	192
5-3. 電気粘性効果による見掛けの粘性係数の増加に関する理論	193
5-4. 対象レンガにおける電気粘性効果による見かけの粘性.....	198

5-5. まとめ	204
第6章 乾燥過程の塩析出による空隙構造変化の定量化と	207
飽和の透水係数の算定	207
6-1. はじめに	207
6-2. 多孔質材料からの水分蒸発メカニズム	207
6-3. 実験方法	209
6-3-1. 試験体と手順	209
6-3-2. 重量測定による蒸発量の測定	210
6-3-3. 放射光X線CTによる乾燥過程のレンガの3次元画像の撮影	211
6-3-4. 画像解析による物質の同定	212
6-3-5. 細線分化による空隙構造の解析	214
6-4. 重量測定による塩溶液の蒸発速度の測定結果	215
6-5. 画像解析による塩の析出性状の定量化	218
6-5-1. 画像解析による実質部と空隙部の判別	218
6-5-2. NaCl 飽和塩溶液を含ませた試料における塩析出の定量化	218
6-5-3. Na ₂ SO ₄ 塩溶液を含ませたレンガにおける塩の析出性状の定量化	222
6-6. 塩析出に伴う空隙構造の変化の定量化と溶液の拡散性に与える影響	227
6-6-1. 塩の析出量と有効空隙率の関係	228
6-6-2. 材料内部での塩の析出が透水係数に与える影響	229
6-7. まとめ	232
第7章 第2部の総括	235
7-1. 第2部のまとめ	235
7-2. 今後の研究課題	238
第2部 記号一覧	240
論文・学術講演発表・研究資金一覧	242
謝辞	245

第 1 部

歴史的組積造建築における塩類風化の実態と対策

第1章 序章

1-1. 研究背景

第1部はトルコ・イスタンブールにあるハギア・ソフィア大聖堂(Ayasofya-i Kebir Camii)を対象に塩類風化メカニズムの解明と保存対策の提案を行う。

ハギア・ソフィア大聖堂は東ローマ帝政期の537年に創建されたビザンティン建築の傑作である。大聖堂の内装には東ローマ帝国時代のモザイク画やオスマン・トルコ時代のペイント画が施されており、当時の宗教や歴史を知るうえで極めて貴重な遺産であるが、塩の析出が原因と考えられる壁体表面の白い汚れや内装材の剥落の進行が問題になっている(写真1.1)。

創建から1500年を経ようとしているこの建築はビザンツ帝国、オスマン帝国、そしてトルコ共和国とその国家体制の変遷する間に、現状回帰を目的とした修復から政治的、宗教的な意図を持ったものなど数々の改変が行われてきた^{1-1,2)}。近年の大きな現状変更としては、2008年に実施された西側外壁の外装漆喰の除去が挙げられる。これは、ビザンツ帝国の創建当初の姿に壁面構成を戻すことを意図して実行されたものであったが、2010年2月に北西エクセドラから地上階に内装材の剥落が生じたことが皮切りに、その後も内装材や雨水の落下が相次いだ(写真1.2)。当時の管理者であったアヤ・ソフィア博物館(Ayasofya musesi)は重大な問題とみなし、その直後に大聖堂の見学者の安全のため、内装材の落下した場所を含む周辺を立ち入りが出来ないようにした。アヤ・ソフィア博物館は、この問題発生直近に行われた外装除去が理由であると見なし、最終的に2013年の夏から2014年の夏にかけて外装再被覆の工事を行った^{1-3,4)}。

この外装再被覆に至るまでの経緯から判断すると、内装の剥落の問題は外装材の除去に伴って生じた新しい事象であるように思えるが、佐々木が行った北西エクセドラの内装の修復履歴の調査^{1-5,6)}からは内装材の剥落は外装除去以前から長期的に存在している問題と言え、その根本的な劣化要因および外装の有無による影響の評価については外装除去前の状況も含めた長いスケールでの客観的な検証が必要である。特に大聖堂は巨大かつ複雑な構造を有する建築であるために、高所作業のための巨大な修復用の足場の設置にはじまり大量の資材や人材の調達等が必要であり、その維持管理には莫大な予算と時間を要するため、歴史的価値を維持しながら次世代に守り伝えるためには、劣化の原因を解明し、それに基づいて適切な保全対策と持続可能な長期的な保全・修復計画の構築が望まれる。

後述の通り、大聖堂の内装材の剥落は材料中での塩の析出が原因である。塩の析出に伴う劣化は、1:塩の種類、2:対象となる材料(多孔質材料)の物理化学的特性、3:環境条件の3つが複合的に作用する^{1-7,8,9,10)}。

具体的には多孔質材料の物理化学的特性に由来する、熱・水分に関する蓄積や移動の特性

と材料が接する温度、湿度、日射、光、降水、風向、風速、地下水位、換気といった環境的要因により材料内の熱水分性状が変化し、塩が析出し得る温湿度条件、溶液の塩濃度が飽和溶解度に達した場合に塩の析出が生じる。塩が析出する際の結晶化応力が材料の機会応力を超える際に材料の劣化損傷が生じる。

材料中での塩析出のメカニズムとしては上述の通りだが、実際の組積造建築での塩析出の事象はより複雑である。図1. 1に大聖堂における塩析出を図式化した。大聖堂の壁体の熱水分性状には、室内と屋外の双方の環境条件が影響を及ぼす。また壁体は内外装を有する組積造構造であることから単一の材料の物性値のみならず壁体の層構成や壁体の形状も壁体の熱水分性状に影響する。さらに大聖堂においては、後述の通り、複数種類の塩類の析出が確認されている¹⁻³⁾。

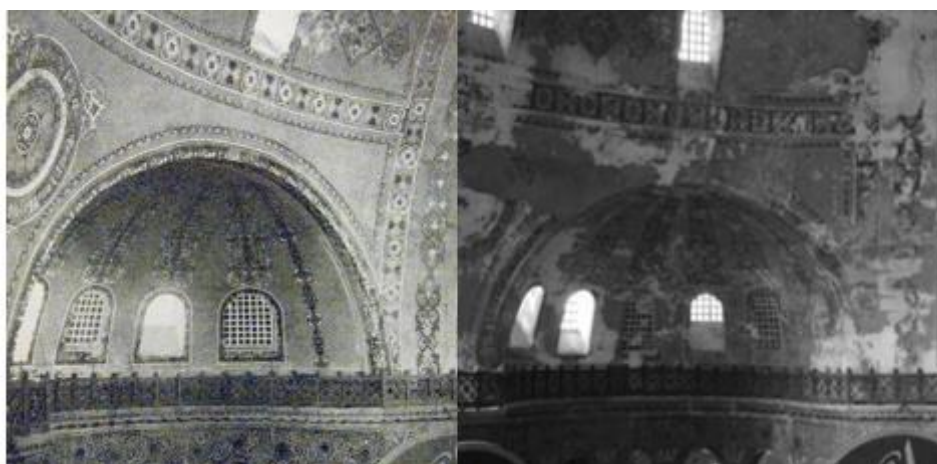


写真 1.1 北西エクセドラの劣化の進行
(左: 1907 by Antoniades; 右: 2012年9月)



写真 1.2 北西エクセドラから地上階に落下した内装の剥落片の一例

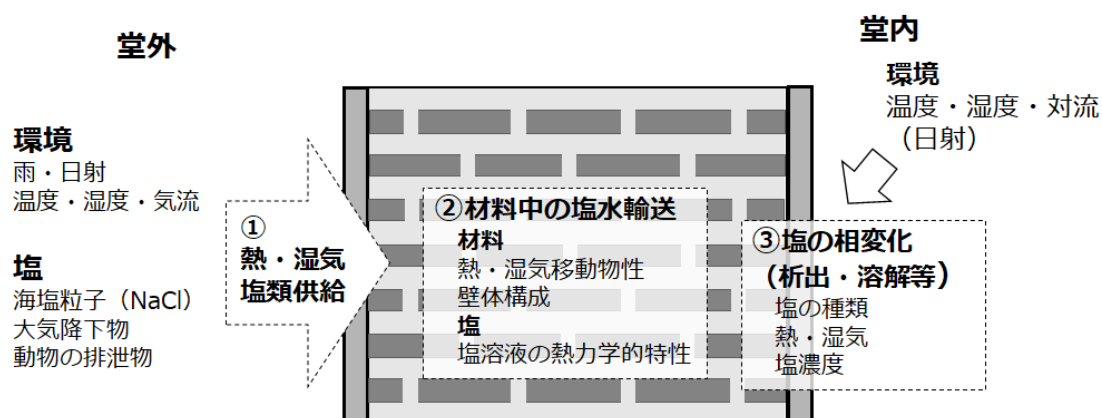


図 1.1 大聖堂の室内側の壁表面での塩析出の概要図

1-2. 既往研究

1-2-1. ハギア・ソフィア大聖堂の保存に関する研究

ハギア・ソフィア大聖堂に関する研究は歴史学、宗教学、建築史学と多岐に渡るが、ここではその構造、材料、環境といった観点から保存修復に関わるものに絞って言及する。

ハギア・ソフィア大聖堂の保存を考えるうえで最大の関心事はその構造に関わるものである。大聖堂はドーム・バシリカ方式の最初にして最大の建築であり、この当時類を見ない建築の技法は多くの研究者の関心を引く話題であった。

大聖堂はその規模にも関わらずわずか5年11か月(532年2月23日—537年12月27日)という驚異的な工期で完成したとされるが、Mainstone(1985)によると工期を達成するにあたり設計変更やモルタルの硬化を待たない早急な工事が行われたため、それによって施工中の段階でゆがみが生じた可能性が指摘されている¹⁻¹⁾。この創建当初から生じていたと考えられている歪みに加えて、度重なる地震による荷重により、中央のドームは過去に3度(558年、986年、1347年)の崩落を経験しており、今後の来るべき地震に対する備えとして現状の構造の健全性や地震動に対する耐久性の評価が必要とされている。先行研究としては枚挙にいとまがないが Erdik が過去の研究事例についてまとめており¹⁻¹¹⁾、例えば Cakmak による有限要素法による解析による地震観測記録を用いた材料剛性同定の試みや¹⁻¹²⁾、青木らによる常時微動測定による固有振動数を同定する試み^{1-13, 14)}などが実施されている。

大聖堂で使用されている材料に関する研究は主に歴史的な材料の技法の把握と耐久性の観点で行われてきた。Livingstoneらは主な構成材料である目地モルタルの材料組成の分析と機械特性の測定を行い、レンガの粉末がポゾランとして利用された”ポゾランモルタル”であること、ポルトランドセメントと比較し強い引張強度を有する一方で、十分な強度を発現させるのに長い時間を要することを明らかにした¹⁻¹⁵⁾。また Morpoulouらは熱分析によりその組成を明らかにした¹⁻¹⁶⁾。現在修復用の目地材の選定に際しては、これらの結果を踏まえオリジナルに近い組成のものが選択され使用されることが多い。一方で、内

外装の修復材料に関してはその記録がほとんど残っていない状況である。佐々木らは第2コーニスを対象に近年の修復履歴に関する調査を実施しているが^{1-3, 4)}、外装材を取ってみてもポルトランドセメントから“伝統的な^(注1)モルタルまでさまざまな材料が使用されている状況であり、その時代時代の政治、宗教の影響や事業者によって場当たりの対応がされてきたものと想像に易い。このことから外装材や内装の修復材料の選定に関しては明確な戦略は無い状況であり、壁画の劣化の抑制の観点で材料と壁体の熱湿気性状の関係を明らかにすることは今後の保存修復計画を立てるうえで重要な視点と言える。

次に堂内外の環境に主眼を置いた研究について述べる。温湿度環境や生物劣化といった保存環境の観点で研究を行った事例として、高山らによる検討が挙げられる。高山らは堂内の温湿度データを計測し結露の発生期間の検討を行った¹⁻¹⁷⁾。ここではモルタルの浮き(剥離)が壁体で生じている問題として挙げられているものの、この事象と温湿度環境の関係性については検討が行われていない。また小椋らも大聖堂の温湿度測定を実施し温湿度の空間的特徴を整理し、大聖堂内で高湿となる場所や時期を示し、その要因について考察を行っている¹⁻¹⁸⁾。また小椋らは、2011年に壁体の含水率測定を行い、高含水率の箇所と劣化に対応が見られる可能性を指摘した¹⁻¹⁹⁾。

光環境は壁画の退色や輻射熱による影響をもたらすものと想定されるが、6世紀の創建当初の光環境の再現など、歴史的な観点での興味に基づくものに限られ、予防的保存の観点で研究された事例は存在しない^{1-20, 21)}。

本研究で課題とする塩析出による内装材の剥落の問題は、佐々木らにより指摘されており、壁体の状態の追跡調査によりギャラリー階天井および北西エクセドラにおける劣化の進行が確認されている^{1-3, 4, 5, 6)}。また佐々木らは2006年から継続的に目視観察を実施しギャラリー階および西側壁面においてペイントの剥離や白色化が進行していることを明らかにした。また北西エクセドラで析出した塩類のXRF、XRD分析から、主な析出塩が硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、炭酸カルシウムであることを突き止めた¹⁻³⁾。ただし、塩析出は、材料表面で析出し審美性には関与するが物理的な材料劣化には寄与しない塩の析出(efflorescence: エフロレッセンス)と、材料内で塩の析出と溶解もしくは潮解に伴う消失を繰り返し物理的に材料劣化に寄与するもの(subfluorescence: サブフロレッセンス)が存在するため劣化抑制の観点ではこの点を明らかにしたうえで、その塩類の析出と消失に影響する環境的要因を解明し、出来るだけその要因を取り除く必要がある。佐々木らの研究^{1-3, 4, 5, 6)}については本研究において重要な背景となることから、第2章では、それを引用しつつ大聖堂内部の劣化状態について詳細に述べる。

1-2-2. 組積造建造物における熱水分性状に関する研究

温度、相対湿度の変化は塩の相変化(析出、溶解、風解、潮解、水和)を引き起こす要因となることから、塩類風化による劣化メカニズムとその対策を考えるうえで、空間および壁体内の熱水分性状を把握することが重要である。文化財を対象とする場合は非破壊が原則

であるために、特に壁体内の熱水分性状を把握することが困難である。そのような状況において数値解析の利用は劣化要因を解明し、文化財の劣化の防止・抑制のための適切な対策を選択するための有効な手法と言える。レンガ造の歴史的建造物を対象として水分移動解析を行った例として、Agostino らはイタリアの Lecce 教会を対象に水分移動解析を実施した¹⁻²²⁾。Agostino らはさらに CFD による換気量の連成解析を行い、壁表面での水分蒸発量の抑制する窓の開閉方法について検討した¹⁻²³⁾。これら研究では壁体内については水分の移動を考慮し、熱の移動は考慮していない。また吉田らは(2013)レンガを積み重ねて作られているタイのスコータイの仏像を対象にその形状を考慮し3次元の熱水分同時移動解析を行った¹⁻²⁴⁾。この研究ではモデルの単純化のため仏像の主な構成材料であるレンガが単体でモデル化が行われた。

一般的な現代のレンガ組積造を対象とした水分移動に関する研究に限定すればこれまで数多くの既往研究が存在し、目地モルタルが水分移動に対し抵抗として働くこと、レンガと目地モルタルの接触状態と湿潤状態が水分の挙動、すなわち浸透のしやすさに影響することが言及されている^{1-25, 26, 27)}。これらの研究で対象としているのは、透水性の高いレンガと透水性が低い厚さ1cm程度の目地モルタルで構成されるものである。一方、本研究で対象とするハギア・ソフィア大聖堂をはじめアヤ・イリニ聖堂、カーリエといった4-11世紀に帝国内で建造されたビザンツ建築では、現在の組積造建築とは使用しているレンガの大きさや目地モルタルの厚さが異なるため¹⁻²⁸⁾、壁体構成が全く異なる。またハギア・ソフィア大聖堂の目地モルタルはレンガの粉末をポゾランや骨材として使用したものである。これらの材料の水分伝導率は上記の研究が対象としているような欧州の現代の組積造で使用されている目地モルタルとは異なることが想定され、壁体の水分挙動を明らかにするためにはそれらを適切に考慮する必要がある。これに関しては先述の通り、材料技術や耐震性の観点から材料の組成や機械的特性を評価する試みがある一方、塩類風化のような水分が関わる劣化現象を検証する観点から物性の同定はこれまで実施されておらず、大聖堂の壁体の熱水分性状を適切に評価するためには大聖堂特有の壁体構成と材料物性を考慮した数値解析モデルの構築が不可欠である。

1-3. 第1部の研究の目的

大聖堂において文化遺産の予防的保存の観点で、中長期的な修復計画を策定するには、生じている問題の根本的要因を自然科学の見地にに基づき客観的に明らかにすることが重要である。本研究は大聖堂において文化財の保存と滞在者の安全性に対する問題になっている、塩析出に伴う壁画の剥落に対して、その劣化メカニズムを明らかにしたうえで、適切な保存対策方法を提案することを目的とする。

大聖堂の塩析出による劣化には、1:劣化を引き起こしている塩類の特性、2:方位等の違いを考慮した屋外環境と大聖堂内部の環境、3:壁体構成や材料の物理的特性が影響していると考えられ、その劣化メカニズムの解明にはこれらを総合的に検討する必要がある。

る。

そこで目的を達するために、以下の検討を行う。

- 1) 現地調査により大聖堂の析出塩と壁体の劣化の関係を明らかにし、塩析出による劣化に影響を及ぼす環境的な要因や、建物構造上の要因を整理する。
- 2) 大聖堂の内外の環境や壁体構成が壁体の劣化に関係する水分性状に及ぼす影響を明らかにするため、これらを考慮し壁体の水分性状を再現可能な数値解析モデルを構築する。
- 3) 数値解析モデルを用いた検討により、塩析出による劣化メカニズム、適切な保存対策を定量的に明らかにする。

1-4. 第一部の研究構成

図1. 2に第1部の構成を示す。

第2章「大聖堂の概要—歴史的変遷と壁体の劣化状態—」では、本研究で対象とするハギア・ソフィア大聖堂の概要、地理的概要および周辺微気候についてまとめる。さらに、近年の第2コーニスの壁体の修復履歴および壁体の劣化調査に関する既往研究を行う。これらの結果を元に、大聖堂の壁画保存における課題の抽出を行う。

第3章「大聖堂の劣化に影響する塩類とその特性」では、第2章で示した佐々木らの壁体の劣化調査の結果を受け、析出塩のうち実際に劣化に高く寄与していると考えられる塩類を特定する。この章では、まず佐々木らによる北西エクセドラにおける析出塩の同定結果を引用して示す。現状の塩類の蓄積状況および塩の由来について検討するため、材料中に含まれる可溶性イオンの分析を行う。さらに目視調査、定点カメラによる観察により塩析出箇所の追跡調査を行い、これらの検討をもとに特定した大聖堂の劣化に寄与していると思われる2種類の塩(硫酸ナトリウム塩と硝酸ナトリウム塩)に関して、塩の析出温湿度条件等の特徴をまとめる。

第4章「大聖堂の空間の温湿度環境および壁体の水分性状の測定による塩析出による劣化要因の検討」では、室内環境の測定および壁体の含水率測定からそれぞれ空間と壁体の熱湿気性状を把握し、それにより大聖堂の塩析出に伴う内装の剥離要因について検討を行う。

まず室内の温湿度環境の測定により、大聖堂の温湿度環境の把握と空間の温湿度の観点から、第2コーニスにおいて硫酸ナトリウム塩と硝酸ナトリウム塩による劣化が顕著である要因と塩析出に季節的な変化がみられる要因について検討する。さらに第2コーニス壁体の含水率測定、熱画像調査から、方位や外装の状態が壁体の水分性状に与える影響を検討する。さらに測定結果と内外壁の劣化状態との関係を整理し、これをもとに内装の剥落

要因について考察する。

第5章「熱水分同時移動解析の基礎理論と解析方法」では、第7章の数値解析で用いる熱水分同時移動解析の基礎理論をまとめる。

第6章「大聖堂の壁体構成材料の技法とその材料物性の同定」では、大聖堂のレンガ、目地モルタルの技法に関する聞き取り調査および文献調査の結果をまとめる。レンガ、目地モルタルおよび2013年の西側外壁の再被覆に用いられた外装仕上げ材の密度、空隙率、平衡含水率の測定および吸水実験による水分拡散係数の同定を行う。またこれらの同定された物性値をもとに第7章の解析で用いる熱水分物性値を整理する。

第7章「熱水分同時移動解析による第2コーニスの壁体の高含水率要因とその対策に関する検討」では、大聖堂の中でも特に内装の劣化が顕著である第2コーニスを対象に、周辺微気候、材料物性、壁体構成、壁体の幾何学性を考慮した壁体の水分状態を再現する数値解析モデルを作成し、これによって壁体内の温度、含水率の変化を計算する。数値解析モデルを用いて、方位や外装の使用状況が壁体の熱水分性状に与える影響を検討し、環境条件および材料が劣化に与える影響を解明する。これらの結果から適切な保存対策について考察する。

第8章「総括」では第1部で得られた結論を総括し、今後の研究課題について整理する。

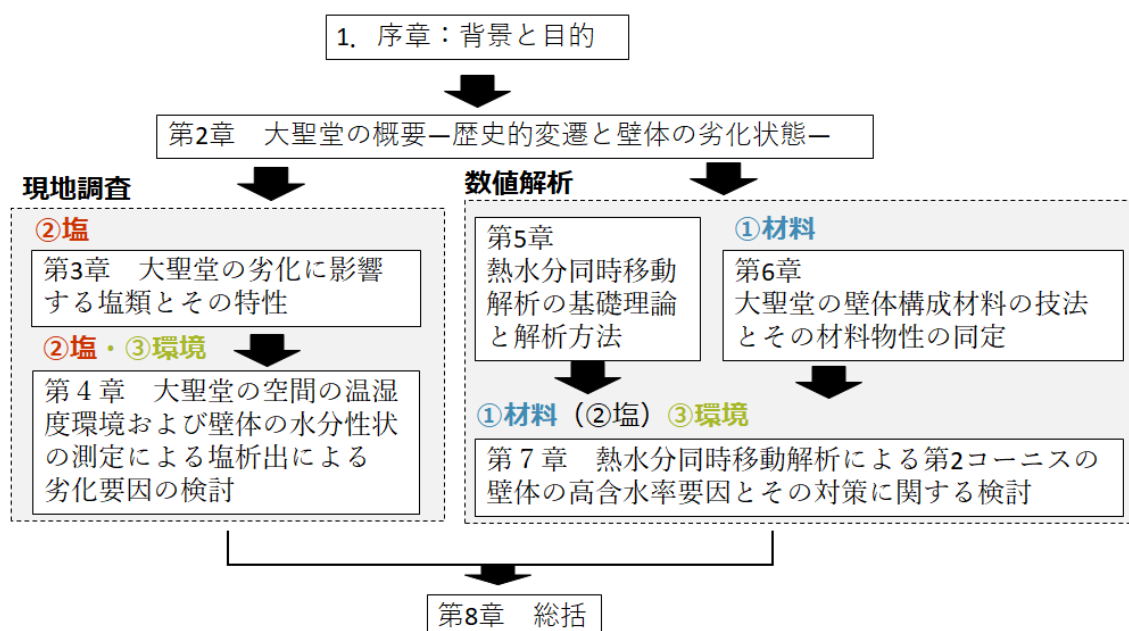


図 1.2 第1部の構成

注 1) ハギア・ソフィア大聖堂における外装材の使用はオスマン帝国時代からとされ、オリ

ジナルの外装材は存在しない。

参考文献

- 1-1) Rowland J. Mainstone, Hagia Sophia : architecture, structure, and liturgy of Justinian's great church, Thames and Hudson, London, 1988
- 1-2) Rowland J. Mainstone, Hagia Sophia, Justinian church of St Sophia, Istanbul: Recent Studies of Its Construction and First Partial Reconstruction, Architectural History, Vol. 12, 39-107, 1969
- 1-3) 佐々木淑美, 吉田直人, 小椋大輔, 石崎武志, 日高健一郎, ハギア・ソフィア大聖堂内壁の析出塩類の調査、保存科学、第51号、2012
- 1-4) 佐々木淑美, 小椋大輔, 安福勝, 水谷悦子, 石崎武志, 「ハギア・ソフィア大聖堂内壁修復に伴う北西エクセドラと北ティンパヌムの壁材および修復履歴の調査」, 東北芸術工科大学文化財保存修復技術研究センター紀要, 8-18, 2015
- 1-5) 佐々木淑美, 吉田直人, 小椋大輔, 石崎武志, 日高健一郎, ハギア・ソフィア大聖堂外壁の劣化とその要因に関する調査, 保存科学, 52, pp.303-312, 2013
- 1-6) 佐々木淑美, 吉田直人, 小椋大輔, 安福勝, 水谷悦子, 石崎武志, ハギア・ソフィア大聖堂をはじめとした歴史的建築物の内壁の劣化と材料に関する調査, 2015, 保存科学, 54, 217-219
- 1-7) Andrew Goudie and Heather viles, "Salt Weathering Hazwards", p104, 1997
- 1-8) E. Doehne, "Salt weathering: a selective review," Geological Society Special Publication, vol. 205, no. 1, pp. 51-64, 2002.
- 1-9) Scherer, G. W., R. Flatt, and G. Wheeler (2001), Materials Science Research for the Conservation of Sculpture and Monuments, MRS Bulletin, 26 (1), 44-50.
- 1-10) Swe Yu, Chiaki T. Oguchi , Role of pore size distribution in salt uptake, damage, and predicting salt susceptibility of eight types of Japanese building stones、Engineering Geology 115 (2010) 226-236
- 1-11) Mustafa Erdik E' arthquake Performance of Hagia Sophia, 51-89
- 1-12) A.S. Cakmak, A. Moropoulou and C.L. Mullen : Interdisciplinary study of dynamic behaviour and earthquake response of Hagia Sophia, Soil Dynamics and Earthquake Engineering, 14, pp125-133, 1995
- 1-13) 青木孝義, 加藤史郎, 石川浩一郎, ミュフィト・ヨルルマズ, フェリドウン・チュル, ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物の常時微動測定に基づく振動特性,

構造工学論文集, Vol. 40B, 1994

- 1-14) 青木孝義, 加藤史郎, 石川浩一郎, 日高健一郎, ハギア・ソフィアのドームの変形特性と耐震強度、構造工学論文集, Vol.43B, 641-646, 1997
- 1-15) Livingstone RA (1993) Materials analysis of the masonry of the Hagia Sophia Basilica, Istanbul, *Transactions on the Built Environment* vol 4
- 1-16) A.Morpoulou, A.S. Çakmak, A. Bakolas, K. Labropoulos, K. Bisbikou, Properties and technology of the crushed brick mortars of Hagia Sophia, 1995, *Transactions on the Built Environment* vol 14, WIT Press, ISSN 1743-3509
- 1-17) 高山仁志, 日高健一郎, 村本光昭, 菊池裕香子, ハギア・ソフィア大聖堂のモニタリングと生物劣化, *Hagia Sophia*, 研究成果報告会報告集 / ハギア・ソフィア学術調査団編, 2001, p.91-107
- 1-18) 小椋大輔, 石崎武志, 小泉圭吾, 佐々木淑美, 日高健一郎, 河田慧: ハギア・ソフィア大聖堂の屋内外環境と劣化状態, *保存科学*, No.51, pp.59-76, 2012年3月
- 1-19) 小椋大輔, 石崎武志, 小泉圭吾, 佐々木淑美, 日高健一郎, 河田慧: ハギア・ソフィア大聖堂の屋内外環境と劣化状態(2) —熱画像・含水率分布調査およびレンガ造壁体の熱水分移動解析—, *保存科学*, No.52, pp.27-42, 2013年3月
- 1-20) Lars O. Grobe Andreas Noback Mehlika İnanıcı Challenges in the Simulation of the Daylight Distribution in Late Antique Hagia Sophia, 661–686
- 1-21) Andreas Noback Lars O. Grobe Mehlika İnanıcı Hagia Sophia's Sixth Century Daylighting / Ayasofya'nın 6. Yüzyılda Gün Işıđı Aydınlatması 687-706
- 1-22) D. Agostino : Moisture dynamics in an historical masonry structure: The Cathedral of Lecce, *Building and Environment*, 63, 122-133, 2013
- 1-23) D. Agostino, P. Congedo : CFD modeling and moisture dynamics implications of ventilation scenarios in historical building, 79, 181-193, 2014
- 1-24) Yoshida Y, Hokoi S and Ogura D (2013) Degradation of a Big Buddha in Sukhothai Ruins, *Transactions of AIJ. Journal of environmental engineering*. 78 (689): 561-567
- 1-25) Derluyn H, Janssen H and Carmeliet J (2011) Influence of the nature of interfaces on the capillary transport in layered materials, *Construction and Building Materials* 25: 3685–3693
- 1-26) Vereecken E and Roles S (2013) Hygric performance of massive masonry wall: How do the mortar joints influence the moisture flux?, *Construction and Building Materials* 41: 697–707
- 1-27) Zhou X (2020) Masonry brick-cement mortar interface resistance to water transport determined with neutron radiography and numerical modelling, *Journal of Building Physics*, DOI:

10.1177/1744259120908967

1-28) Lombardini N (2001) Some considerations on the IV-VI centuries rome, milan, Ravenna and Istanbul brick masonries: the buildins technologies abd the structural behaviour, Proceedings of Hagia Sophia Surveying Project Conference, 65-75

[図表出典]

[1-1] Antoniadès EM, 1907-09, Ekphraisis Hagia Sophia

第2章 大聖堂の概要—歴史的変遷と壁体の劣化状態—

2-1. はじめに

第2章では、本研究で対象とするハギア・ソフィア大聖堂の概要、地理的概要および周辺微気候について述べる。さらに、近年の第2コーニスの壁体の修復履歴および壁体の劣化調査に関する既往研究の結果をまとめる。これらの情報を元に、大聖堂の壁画保存における課題を整理する。

2-2. ハギア・ソフィア大聖堂の概要^{2-1, 2.3, 4.5, 6)}

ハギア・ソフィア大聖堂(2020年より正式名称: Ayasofya-i Kebir Cami-i)はトルコ・イスタンブールにあるビザンツ建築を代表する建築である。現存する聖堂は532年のニカの乱による焼失の後、ユスティニアヌス1世の命により、537年に東ローマ帝国の総主教座聖堂として献堂されたものを基礎構造としている。アンテミオスとイシドロスによって設計されたこの聖堂は、ドーム集中形式とバシリカ形式が組み合わされたドーム・バシリカとして最初にして最大の建築であり、ビザンティン建築の最高傑作と評される。

15世紀のオスマン・トルコによるコンスタンティノープル(現:イスタンブール)の占拠後は、1453年にスルタン(権力者)であったメフメト2世の命によりモスクへの変更が行われた。十字架が撤去され、堂内のモザイク図像には漆喰が上塗りされ、代わりにメッカの位置を示すミフラブが設置された。外部にある4基のミナレット(写真2.1)もオスマン時代に建設されたものである。

1934年のケマル・アタテュルクによるトルコ革命が起きトルコ共和国が建国されると、アタテュルク政権下の1935年にハギア・ソフィア大聖堂は「無宗教化」され、アヤ・ソフィア博物館として公開されてきた。この際にオスマン時代の改変により付け加えられた漆喰や床の絨毯とモルタルが取り除かれ、モザイク図像および床の大理石が再び姿を現すこととなり、ギリシア正教の意匠とイスラム教の意匠が共存する空間となった。

大聖堂はそれが建設されたビザンツ帝政期のみならずオスマン時代においても国の象徴であったが、それ故に共和制に移行後もその在り方については議論の対象となってきた。2020年7月10日にはトルコ最高行政裁判所によってアタテュルク政権下における博物館に変えるという決定は取り消され、モスクとしてのみ使用できるという判決が下された。こ

うして 85 年にわたる博物館としての歴史は終わりを迎え、7 月 24 日には判決後始めてイスラム教の金曜礼拝が実施された。現在は床に絨毯を敷き、モザイク図像には布で覆うといった、オスマン・トルコ時代と比べると比較的ソフトな方法でギリシア正教の意匠が隠されている。

このように創建から 1500 年の間に、大聖堂は国の政治と宗教の変遷に応じて、ギリシア正教の聖堂、モスク、博物館そして再びモスクとその役割が変化し、それに応じた改変や経年による修繕が行われてきた。ただし時代とともに建築としての役割は変われども、大聖堂が有する歴史、建築、美術、宗教的価値は揺るがないものであり、この価値を後世に如何に残すべきか思案することは大聖堂に関わる研究者が果たすべき役割といえる。

この地域の国の在り方により変遷する建築である大聖堂を、文化遺産として何をどう保存すべきかは、大聖堂の保存を考えるうえでの根源的な問いであり、歴史、宗教、美術、建築、保存科学等の多角的な視点で論じるべき問題である。これを実現するためには各学術分野における調査研究とそれらの共有することが重要である。本研究は建築環境工学および文化財保存科学の観点で歴史的な資料保存の観点のみならずそこに滞在する人の安全性にも関わる問題である内装材の剥離に注目し、その要因の解明と適切な対策の提案を目指す。

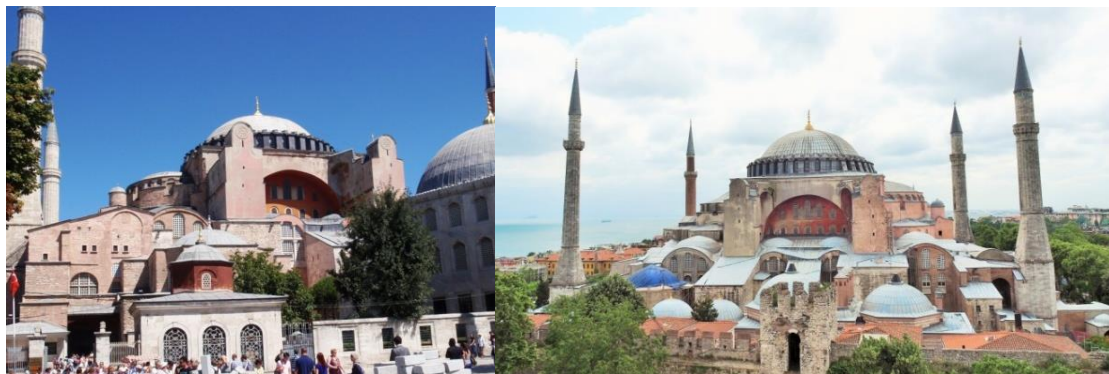


写真 2.1 ハギア・ソフィア大聖堂の外観

(左：南面 2013 年 9 月、右：北面 2015 年 6 月 筆者撮影)

2-3. ハギア・ソフィア大聖堂の空間構成

写真 2.2 に内観を、図 2.2～2.5 に各階の平面図を、図 2.1 に断面図を示す。大聖堂は地上階、ギャラリー階、第 2 コーニス、ドームコーニスの 4 階で構成されており、規模は東西約 97m、南北約 67m、高さ約 55m である。また中央ドームの直径は約 31m で、ドームの基部には採光窓が並ぶ。

第 2 コーニスは、バシリカ式プラント、ドームを結合するうえで、構造的に重要な要素を含んでおり、東西南北のアーチ構造、ドームとアーチ構造の間を埋めるペンデンティブと呼ばれる球面の三角形状の部分がドームの自重を 4 本の柱(main pillar)に伝える役割を果たしている。また四隅には、エクセドラ(exedra)と言われる半円形の部分を有する。なお慣習

的に、アプシスの方向を東と見なし、各部位の名称を付けているが、これは実際の方位と異なる。

後述の通り、第2コーニスにおいて内装材の剥離の問題が顕著であることから、本研究では主に第2コーニスを対象に検討を行う。



写真 2.2 ハギア・ソフィア大聖堂の内観（ギャラリー階 西側より 2012年9月）

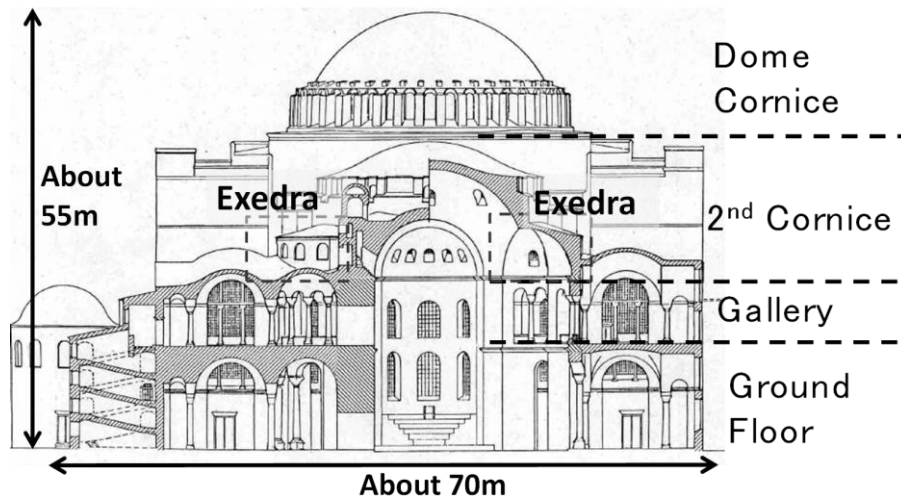


図 2.1 東西方向断面図と各部名称 (Mainstone) [2-1]

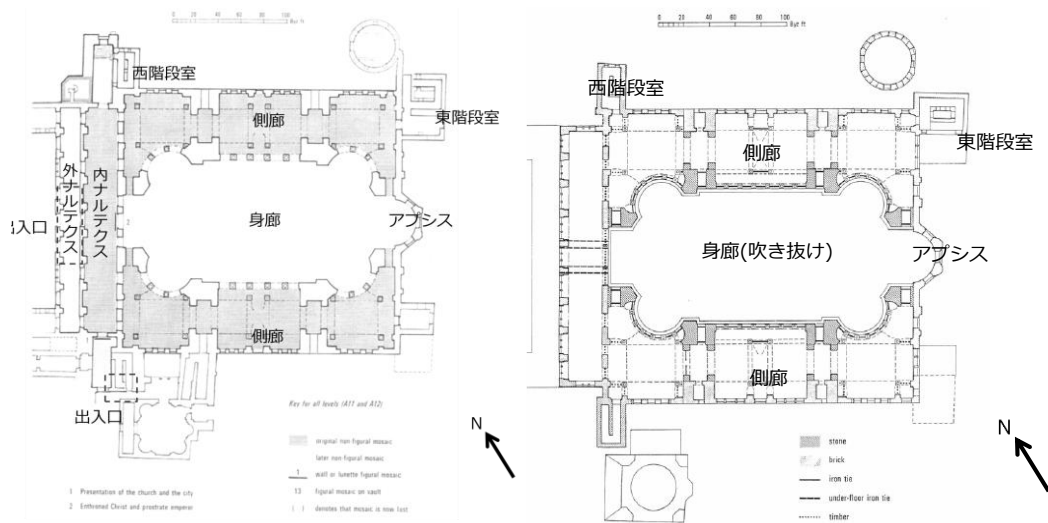


図 2.2 地上階平面図および各部名称^[2-1] 図 2.3 ギャラリー階平面図^[2-1]

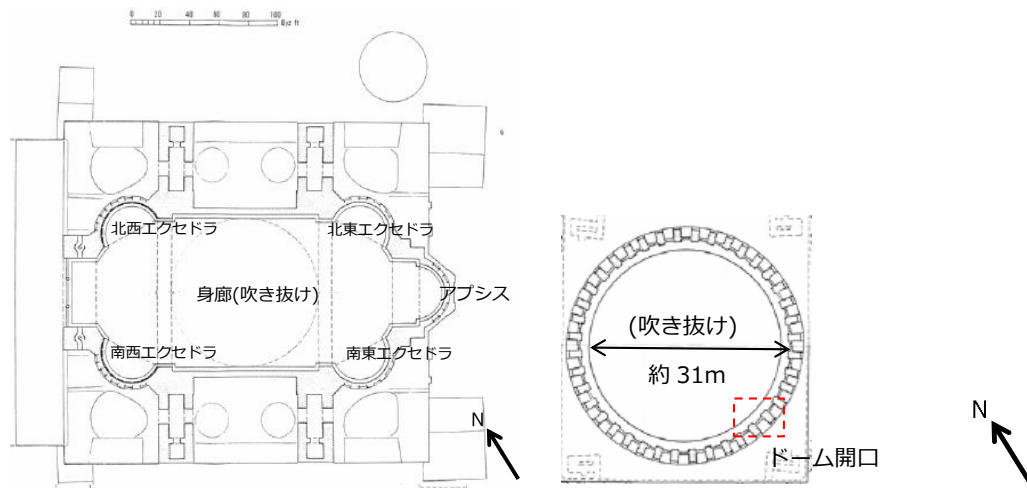


図 2.4^[2-1] 第2 コーニス平面図^[2-1] 図 2.5^[2-1] ドームコーニス平面図^[2-1]

2-4. 大聖堂周辺の地理的と気候条件

大聖堂が存在するトルコ・イスタンブールは、ボスポラス海峡を挟んでヨーロッパ大陸とアジア大陸に広がる都市である。紀元前 7 世紀にギリシャ人の入植者により建設され、東ローマ帝国の歴史上で重要な役割を果たしてきたほか、ヨーロッパとアジアを経済面、文化面で結ぶ地として繁栄した。その優れた文化や歴史的建造物などが評価され、1985年に「イスタンブールの歴史地区」としてユネスコの世界文化遺産に登録された。ハギア・ソフィア大聖堂はその構成要素の 1 つである。大聖堂はイスタンブールの旧市街の高台に位置しており、周辺には高い建物は少ない。また、図 2.6、写真 2.3 に示すように北、東、南の 3 方を海に囲まれているため、海風の影響を受けやすい立地となっている。



図 2.6 トルコ・イスタンブール(左)と大聖堂(右)の位置 [2-2,3]

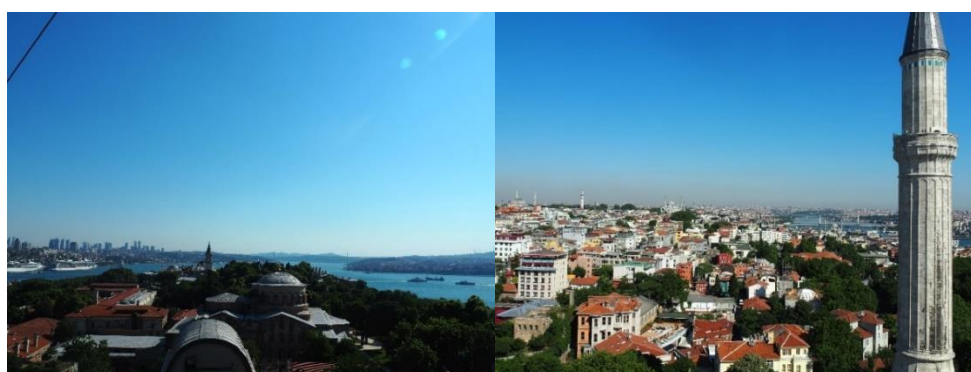


写真 2.3 大聖堂の周辺状況 左：大聖堂から見た北東側（海側）、右：大聖堂から見た北西側（陸側）、2015年6月筆者撮影

本研究では大聖堂周辺の微気候の把握を目的に2010年から地上約35mの南東のバットレスの屋上に気象ステーションを設置し、屋外気象を測定している(図2.7)。図2.8に大聖堂の気象ステーションおよび大聖堂内部(第2コーニス)において測定された2012年の温度・相対湿度の年変動を示す。年間の気温は平均 16°C 、最高気温 35.6°C (8月)、最低気温 -4.2°C (1月)、年間の相対湿度は平均75.6%、月平均の最高83.1%(12月)、最低68.5%(8月)であり、夏季に比較的乾燥し、冬季に高湿度となる傾向がある。図2.9に2012年と2013年の月別積算降水量および2011年から2015年の5年間の各月の平均積算降水量を示す。2012年の年間総降水量は633mmである。年によってばらつきはあるが、概ね10月から4月は降水量が多く、5月から9月までの雨が少なく乾季となる。また冬季は時間あたりの降水量は少ないが降水日数が多く、夏季の降水日数は極めて少ないが降水時の時間あたりの降水量は多くなる特徴がある。

上記の気象ステーションでは風向・風速の測定も実施しているが、大聖堂自体の影響を受けてしまうことから、イスタンブール内のその他の観測点の測定結果を参照した。イスタンブール内で風向、風速の観測点は複数箇所あるがその中で所在地や風向の特徴から比較的近い傾向が確認されたことから、以下ではアタテュルク国際空港での測定結果から風向・風

速の特徴を述べる。図 2.10 にアタテュルク国際空港で測定した風速と風向を示す。現地調査時に、アタテュルク国際空港で測定された風向と大聖堂における風向の確認を行い、その際両者に相違がないことを確認している。年間の平均風速は 4.2m/s であり、北風が卓越する。

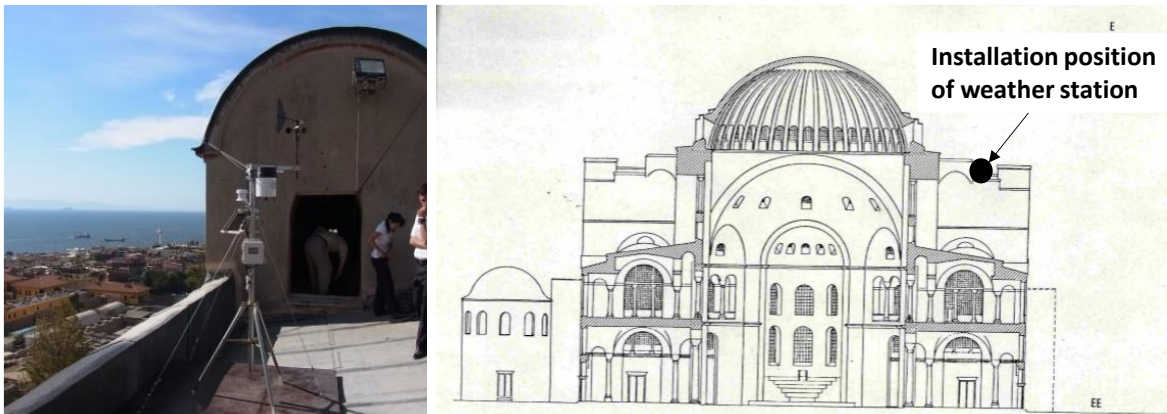


図 2.7 気象観測装置 (左) とその設置位置 (右)

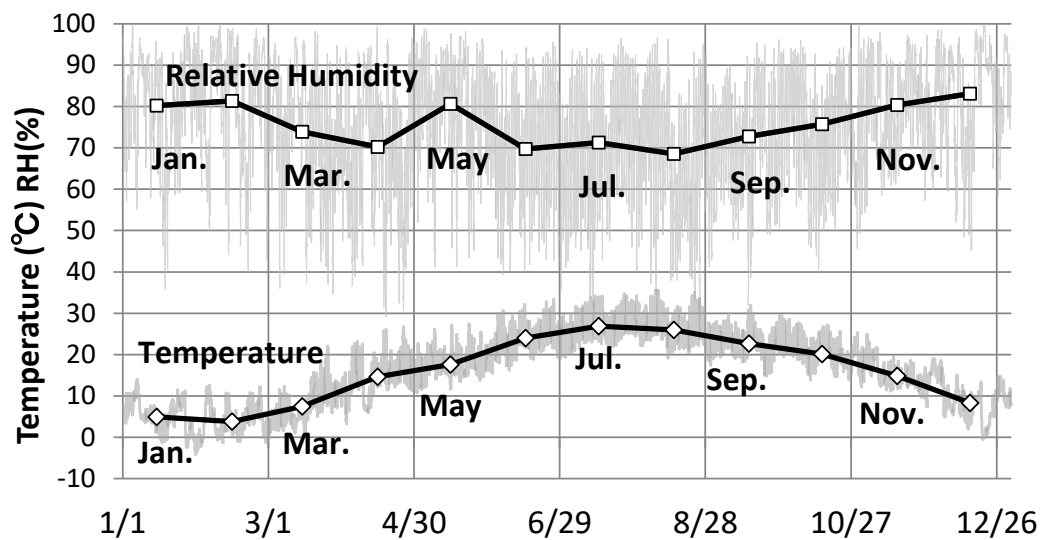


図 2.8 2012 年の外気の温度と相対湿度
(図中マーカーは月平均を表す。)

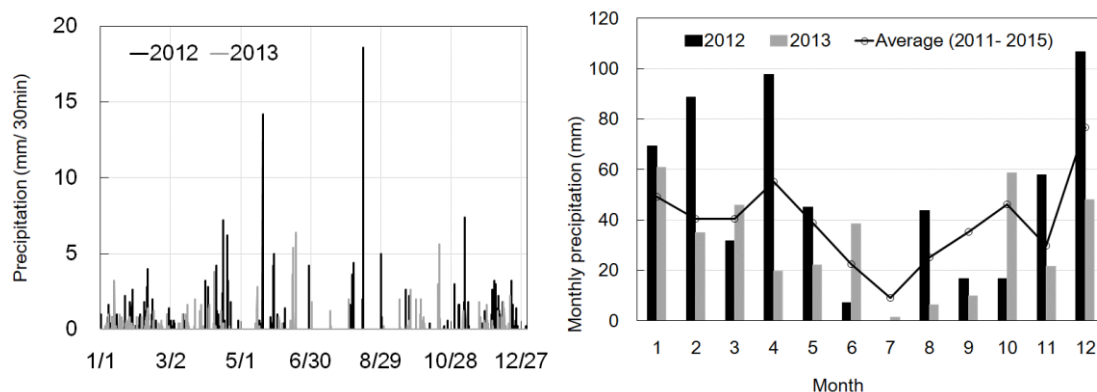


図 2.9 2012 年と 2013 年の 30 分当たりの降水量 (左) と月積算降水量 (右)

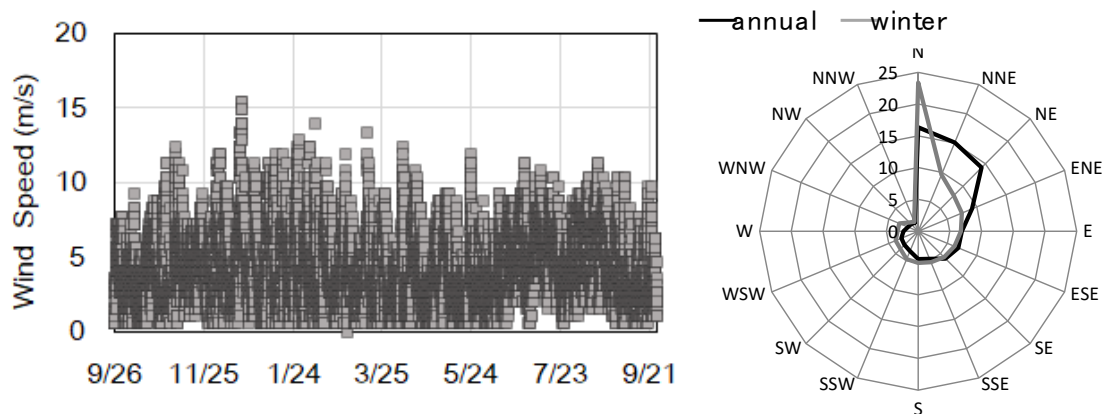


図 2.10 イスタンブールの風速 (左) と風配図 (右) (2012/9/26-2013/9/25)

2-5. 大聖堂の壁体構成と第 2 コーニスの修復履歴

2-5-1. 外壁の壁体構成^{2-7,8,9,10,11,12)}

ここでは大聖堂の第 2 コーニスの壁体の材料と構成について説明する。なお、大聖堂の壁体構成材料や厚みは場所によって異なる。図 2.11 に壁体の模式図を、写真 2.4 に西側外装除去時の外壁の様子を示す。なお本研究では壁体材料について、砂などの骨材と混合されている物質が石灰成分であることが明らかなものを漆喰、石灰か石膏か明らかなでないものをモルタルと表現する。

大聖堂は主にレンガと目地モルタルからなる組積造構造であり、写真 2.4 で明らかなように目地モルタルの厚みは現代の一般的な組積造と比較し非常に厚く、レンガと同程度の 3cm～5cm である。目地モルタルがレンガと同等もしくはそれ以上の厚みを持つような組積造構造は 4 世紀から 6 世紀にかけてローマ帝国内で建造された組積造建造物で多くみられており、ラヴェンナ、ローマ、ミラノでも同様の構造を持つ建造物が確認されている。また地域差はあるものの時代が進むにつれて目地モルタルの厚みが厚くなる傾向がある。この理

由については、ローマ帝国が当時戦争下でありレンガより安価であることから経済的な理由で厚くなったとする説が存在するが、定かではない。

内表面にはペイント画やモザイク画といった内部装飾が施されている（写真 2.5）。モザイク画は東ローマ帝政期（ビザンツ帝政期）であった6世紀から14世紀に作成された。壁内壁の漆喰に描かれた壁画については、描かれた時期の記録は存在しないが、オスマン・トルコ時代の19世紀頃に描かれたと考えられている。外装の使用は15世紀以降のオスマン帝政期に開始され、創建当初はイスタンブールに建設された他のビザンツ建築と同様にレンガと目地モルタルが露出した状態であったと考えられている。

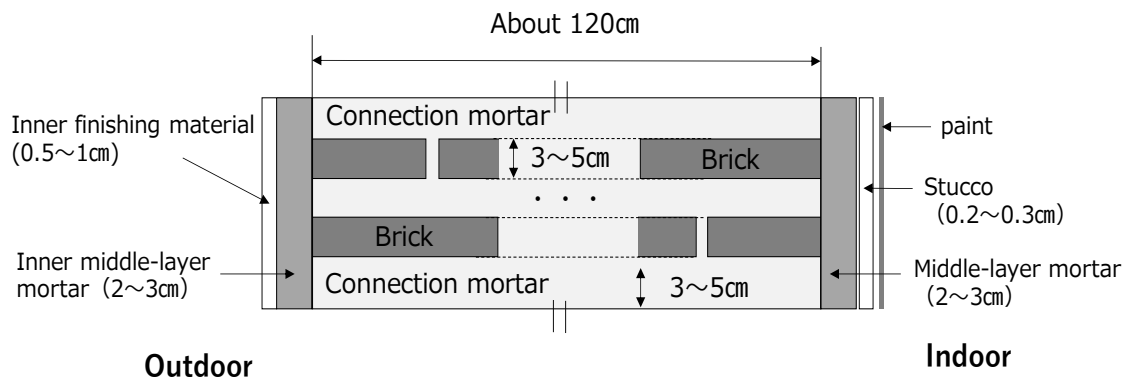


図 2.11 第2 コーニス・エクセドラの壁体構成

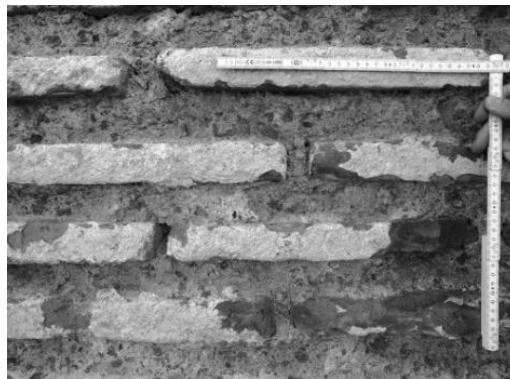


写真 2.4 エクセドラ部の組積の様子（2011年9月第2 コーニス西側屋外にて撮影）

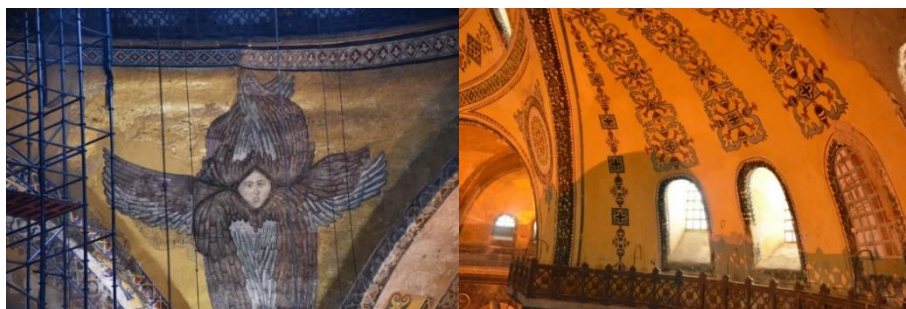


写真 2.5 第2 コーニス・ペンデンティブのモザイク画（左）と南東エクセドラのペイント画（右）

2-5-2. 外装材の使用とその変遷^{2-7,9,11)}

前節で述べた通り外装の利用はオスマン時代から始まったとされるが、時代により様々な色に彩色されており、オスマン時代には黄と赤の縞模様、共和国時代の修復では薄黄色、1982～1988年の修復では赤灰色に塗装されていた。しかし、この赤灰色が不適切であると論を発端に2006～2007年に外壁の塗り替えに関する論争が生じた。最終的に創建当初の姿に戻すことが最適という結論に至り、2008年に試験的にまず西側壁面の外装漆喰の除去が行われた。しかしながら、第2コーニス西側壁面でまず屋外側で2010年にモルタル片、レンガ片の落下、さらに2011年6月には室内側(第2コーニス・北西エクセドラ)で最大15cm×30cmの内装材が大量に落下したことを受け、西側外装の再被覆が決定された。また日本の調査チーム(代表者:石崎武志、当時:東京文化財研究所)は、雨の降る冬季の作業は避け、外壁が比較的乾燥する夏季の作業が適切であるという提案を行った。これらを受け2013年夏から西側壁面の外装の再被覆作業が行われたわけだが、作業自体は2014年の夏まで行われたことから雨期である冬季も継続して作業が行われてきたものと考えられる(写真2.6、写真2.7)。また外装再被覆に使用する材料の選定に際しては、材料の物性に関わる議論をすることなく見た目や“伝統的”な材料であることを理由にオリジナルの目地モルタルと似た組成のものの使用が決定された。また今後は壁体がある程度乾燥するのを待って第2コーニスのエクセドラの室内側の修復を始める予定であるが、修復の開始時期を決めるうえでも今後壁体の劣化状態や含水率変化の追跡調査を行い劣化抑制効果や熱水分性状の変化を検討する必要がある。

表2.1に第2コーニスのエクセドラの2000年以降の外装の変遷をまとめて示す。上記の経緯から場所により修復時期や使用されている外装材は異なっており、現在は西側壁面では上述の2013年から14年にかけての修復によりオリジナルの目地モルタルに似た組成のモルタル、南東部は1980年代の修復によりセメントと砂の混合物(写真2.9左)、北東部は1990年代の修復によりポルトランドセメント(写真2.9右)がそれぞれ使用されている。

写真2.6 オスマン時代のハギア・ソフィアの外観^[2-4]



写真 2.7 北西部外壁 左：外装除去時(2012年9月)、右：外装再被覆後(2014年12月)



写真 2.8 南西部外壁 左：外装除去時(2012年9月)、右：外装再被覆後(2014年12月)

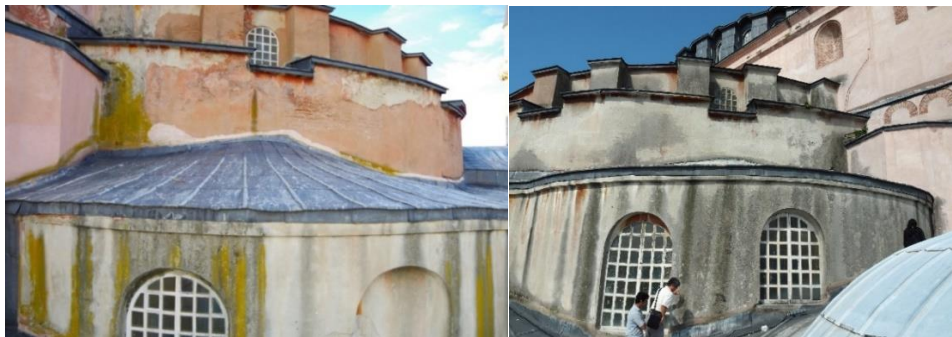


写真 2.9 外装が残された東面の様子 南東部(左) 北東部(右) (2014年12月)

表 2.1 エクセドラの外装の近年の変遷

year	Northwest exedra	Southwest exedra	Northeast exedra	Southeast exedra
2008-2012	removed	removed	Covering (cement)	Covering (cement)
2013-2014	Under restoration	Under restoration	Covering (cement)	Covering (cement)
2015-	re-covering	re-covering	Covering (cement)	Covering (cement)

2-5-3. 内装の剥落と修復履歴

表 2.2 は内装材の劣化、修復に関して現在までに明らかな点について佐々木ら²⁻⁹⁾ がまとめたものである。上述の通り 2011 年 6 月に第 2 コーニス北西エクセドラで最大 15 cm × 30 cm のモルタル片の大量落下が発生したことを機に、博物館側は内装材の剥離・剥落に強い危機感を持つようになった。これらの状況を受け佐々木らは内装の劣化と修復履歴に関する調査を開始した。佐々木ら^{2-7, 8, 9)} によると大聖堂で主に起きている劣化は、塩の析出に伴う内装材の剥離や壁面の砂状化である(写真 2.11)。また 2006 年以降の劣化の進行はギャラリー階天井と第 2 コーニスの西側壁面で確認され、特に第 2 コーニスの北西エクセドラにおいて顕著であることが指摘されている(写真 2.12, 図 2.12)。また図 2.12 より、同じように外装除去された西側でも南側についてはかねてから劣化が生じているものの外装除去以降の劣化の進行は比較的少ないことが分かる。

表 2.2 ハギア・ソフィア大聖堂における修復と劣化の履歴²⁻⁹⁾

1572 年	ミマール・シナンによる修復
1847-1849 年	フォッサーティ兄弟による修復
1894-1909 年	ワクフによる修復
1910 年頃	ワクフによる南ティンパヌムの修復
1926-1931 年	ワクフ総局による修復
1931-1960 年代	ビザンティン研究所による修復
1980 年代	ロレベによる修復
1988-1991 年	ロレベによる修復
1992-2010 年	ユネスコによるドーム修復プロジェクト
2010 年 2 月 3 日	北西エクセドラ下にモルタル落下
2010 年 10 月 14 日	北西エクセドラ窓から雨水
2010 年 12 月 20 日	北東ペンデンティブからモルタル落下
2010 年 12 月 23 日	北東エクセドラからモルタル落下
2011 年 1 月 24 日	1 階南東隅西側柱上部からモルタル落下
2011 年 6 月某日	北西エクセドラからモルタル落下
2012 年 4 月 17 日	北ギャラリー階北西アーチ北基部からモルタル落下
2014 年 5 月 3 日	北西エクセドラからモルタル落下
2015 年 1 月 21 日	北西エクセドラからモルタル落下



写真 2.11 内表面の劣化状態 (左: 内装材の剥離 右: 壁体の砂状化)

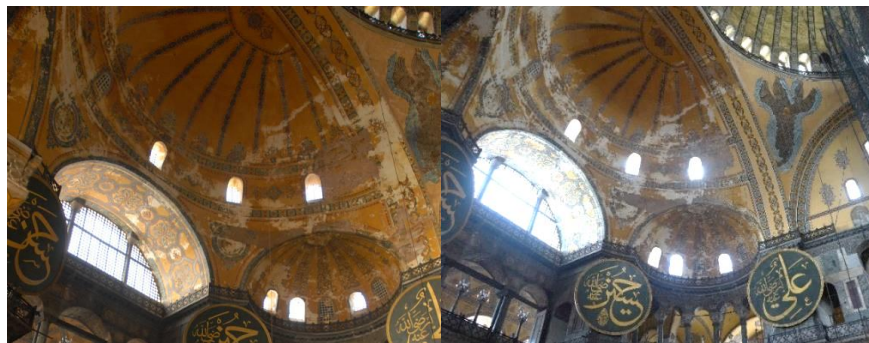


写真 2.12 北西エクセドラにおける劣化の進行の様子 (左: 2006年, 右: 2019年)



図 2.12 ギャラリー階の天井における塩の析出の進行 (左: 2006, 右: 2010)²⁻⁷⁾

また佐々木らは目視調査により北西エクセドラの修復履歴について調べ、北西エクセドラでは図 2.13 および表 2.3 に示す 4 種類の修復材料が用いられていること、古い修復材料の上に塗り重ねるように新しい材料が施されていることを指摘した²⁻⁷⁾。ここでは層の重なり具合から古い時代の修復と推定されるものから順に修復①～④と名前を付けているが、このうち修復時期の記録が残っているのは修復③のみであり、2002 年の UNESCO プロジェクトの際に施されたものと考えられている。このことから修復①と②に関しては少なくとも 2002 年以前、修復④については 2002 年から 2012 年の間に施された修復であると推

測される。多くの場所で修復②は修復④の下層となっているが、既に修復④が修復②を伴って剥落しかけている状況である。これらの結果から北西エクセドラでは外装再被覆以前から内装の剥落が生じており、根本的な劣化要因の解決がないまま修復材の上塗りがされたために同じ場所で何度も繰り返し劣化が生じているものと考えられる。

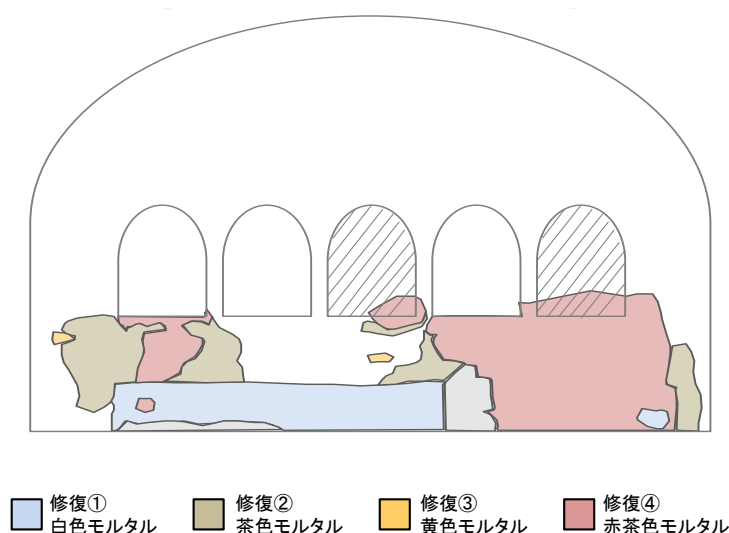


図 2.13 第2コーニス・北西エクセドラの内装の修復材の分布²⁻⁷⁾

表 2.3 各修復材の組成²⁻⁷⁾

名称	組成
修復① (白色モルタル)	砂をほとんど含まない石灰モルタル
修復② (茶色モルタル)	基材の石膏の割合が高くレンガの粉末と小片が混合
修復③ (黄色モルタル)	組成不明 2002年 UNESCO プロジェクトによるものと考えられる。
修復④ (赤茶色モルタル)	石灰を基材としレンガの粉末を多く含む 粗目の質感

2-6. まとめ

第2章では本研究で対象とする、ハギア・ソフィア大聖堂の概要、地理的概要および周辺

微気候についてまとめた。さらに、第2コーニスの壁体の修復履歴および壁体の劣化状態とその要因に関する佐々木らによる先行研究^{2-7, 8, 9, 10)}の内容をまとめた。

佐々木らによる大聖堂の壁体の劣化に関する重要な指摘を以下に示す。

- 大聖堂では塩析出に伴う内装の剥離が生じており、特に第2コーニスの北西エクセドラにおいて近年劣化の進行が顕著である。
- 2008年に外装が除去された西側でも方位による劣化の進行の差が見られ、南側は北側と比べ劣化の進行が少ない。
- 北西エクセドラにおける内装の修復履歴の調査結果から、修復材料の上塗りがされており同じ場所で何度も繰り返し劣化が生じていた。

これらの指摘を踏まえると内装材の剥落自体は2008年の外装除去以前から生じていた問題であると言え、外装再被覆による問題解決の有効性については材料特性や施工された時期の影響も含め慎重な議論が必要である。大聖堂の壁画の適切な保存方法を提案するには、壁画の劣化の根本的な要因を明らかにした上で、それに基づいた中長期的な修理計画を立てる必要がある。

参考文献

- 2-1) 日高健一郎、谷水潤：建築巡礼17 イスタンブール、丸善、1990
- 2-2) ニコラウス・ペヴスナー著、小林文次、山口廣、武本碧訳：新版 ヨーロッパ建築序説、彰国社、1989
- 2-3) 日高 健一郎、佐藤 達生、ハギア・ソフィア大聖堂学術調査報告書、中央公論美術出版、326p、2004
- 2-4) Antoniadou EM, 1907-09, Ekphrasis Hagia Sophia
- 2-5) Rowland J. Mainstone : HAGIA SOPHIA Architecture, Structure and Liturgy of Justinian's Great Church, Thames&Hudson、 1988 (reprinted 2006)
- 2-6) Presidency of The Republic Turkey, Ayasofya_Camii_EN.pdf (ayasofyacamii.gov.tr) 2021/10/1 閲覧
- 2-7) 佐々木淑美、吉田直人、小椋大輔、石崎武志、日高健一郎：ハギア・ソフィア大聖堂内壁の析出塩類の調査、保存科学、第51号、2012
- 2-8) 佐々木淑美、吉田直人、小椋大輔、石崎武志、日高健一郎：ハギア・ソフィア大聖堂外壁の劣化とその要因に関する調査、保存科学、52, pp.303-312, 2013

- 2-9) 佐々木淑美, 小椋大輔, 安福勝, 水谷悦子, 石崎武志, 「ハギア・ソフィア大聖堂内壁修復に伴う北西エクセドラと北ティンパヌムの壁材および修復履歴の調査」, 東北芸術工科大学文化財保存修復技術研究センター紀要, 8-18, 2015
- 2-10) 佐々木淑美, 吉田直人, 小椋大輔, 安福勝, 水谷悦子, 石崎武志, 「ハギア・ソフィア大聖堂をはじめとした歴史的建築物の内壁の劣化と材料に関する調査」, 2015, 保存科学, 54, 217-219
- 2-11) Nora Lonbardini, Some consideration on the IV-VI centuries rome, milan, Ravenna and Istanbul brick masonries: the building technologies and the structural behaviour, 65-75
- 2-12) Livingstone RA (1993) Materials analysis of the masonry of the Hagia Sophia Basilica, Istanbul, Transactions on the Built Environment vol 4

図表出典

- [2-1] Rowland J. Mainstone : HAGIA SOPHIA Architecture, Structure and Liturgy of Justinian's Great Church、Thames&Hudson、1988 (reprinted 2006)
- [2-2] ユネスコ世界遺産センター：ユネスコ世界遺産3 西アジア、講談社、1998
- [2-3] What we do not know about the Hagia Sophia Mosque (rallynews.com), 2021年12月18日閲覧

第3章 大聖堂の劣化に影響する塩類とその特性

3-1. はじめに

第2章で示した通り大聖堂の内装の剥落は塩の析出が原因になっていると考えられる。塩の析出による問題は、塩の種類ごとに析出条件や安定相の種類、熱膨張率等が異なるため、塩の種類によって劣化メカニズムや破壊力が異なる。そのため、塩析出の問題が見られる現場において、まず析出塩の種類を把握を行うことが重要である。またエフロレッセンスのように塩析出自体が材料の劣化に与える影響は小さく審美性に対する問題とみなせるような塩の析出も存在するため、析出塩が実際に材料の劣化に影響しているかは、塩析出箇所で劣化の進行があるか否かで慎重に判断する必要がある。

北西エクセドラの析出塩の同定は佐々木らが詳細に行っており、本研究ではその結果をもとに塩析出箇所の追跡調査実施することから、まずその結果を示す^{3-1, 2)}。次に材料中に含まれる可溶性イオンおよび大気降下物の中に含まれるイオンの分析により、壁体内の塩の蓄積状況を把握するとともに塩の由来について検討する。さらに、塩析出箇所の追跡調査を行い、析出塩のうち実際に現在進行している劣化に影響している塩類を推定する。

3-2. 北西エクセドラにおける析出塩の同定結果³⁻²⁾

佐々木らは北西部エクセドラ内壁に析出した塩のサンプルを2011年と2012年に計55個採取し、壁に付着した塩の分布と壁材の分布の関係を詳細に検討している。塩の種類と同定は蛍光X線分析(XRF)により元素検出し、そのうえでX線回折分析(XRD)により結晶相を同定している。各分析に使用した装置と測定条件を以下に示す。

蛍光X線分析(XRF) :

蛍光X線分析装置 SEA5230E (セイコーインスツルメンツ社製)

X線管球 : モリブデン、管電圧・管電流 : 15kV 自動、測定領域 : 1、直径 : 1.8mm、測定時間 : 60秒、測定雰囲気 : 真空

X線回折分析(XRD) :

X'pert PRO (PANalytical 社製)

X線管 : 銅 (Cu)、管電圧/電流 : 45kV/40mA、走査範囲 : 回折角 (2) 5-70°

図3.1にサンプルの採取場所を、図3.2に同定された塩類の分布を、表3.1にXRFとXRDの結果を示す。図3.2および表3.1より北西部のエクセドラの室内側表面においては複数種

類の塩類の析出が認められ、環境要因と材料内の蓄積イオンがこれらの塩類の析出に影響していると考えられる。同定された塩類のうち特に広範囲で析出している塩類は Na_2SO_4 (Thenardite^{注3-1}) と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) である。その他には NaNO_3 (Nitratine)、 CaCO_3 (Calcite) や MgSO_4 (Epsomite)、が同定されている。析出塩の種類と修復材の分布の関係から、析出塩のうち MgSO_4 (Epsomite) については修復材料②が使用されている箇所を確認されており、材料由来の元素の影響が疑われる。また Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 CaCO_3 (Calcite) についてはオリジナルの材料が残る部分からも析出している。析出塩のうち Na_2SO_4 および NaNO_3 は、大聖堂と同じくイスタンブールのスルタン・アフメト地区に位置し大聖堂の創建前のビザンツ帝国の主教座教会であったアヤ・イリニ聖堂においても析出が確認されている。なおアヤ・イリニ聖堂もレンガと目地モルタルからなる組積造建築であるが、大聖堂と異なり内外装を有していない。

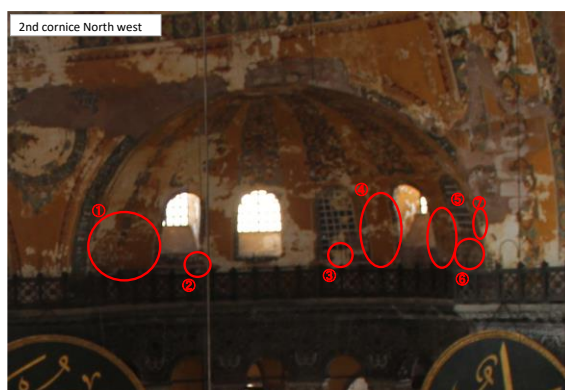


図 3.1 北西エクセドラにおける析出塩の採取箇所³⁻²

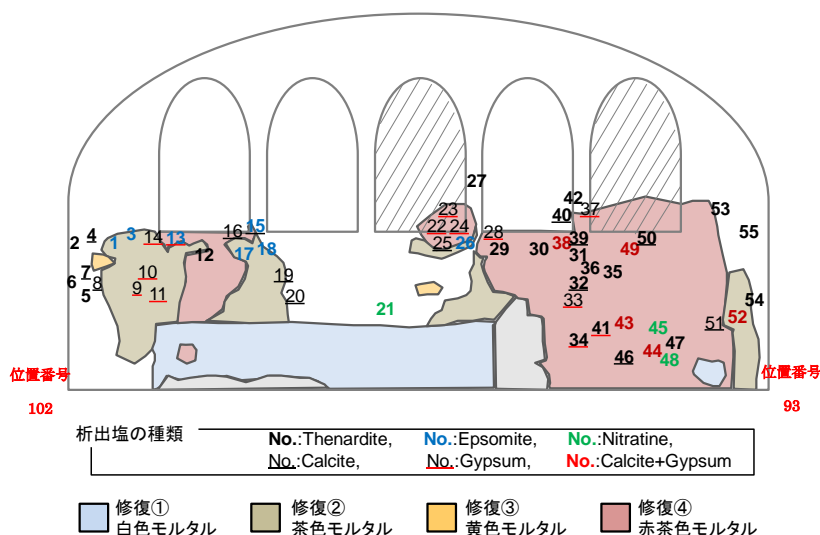


図 3.2 析出塩と修復材料の関係³⁻²

表 3.1 北西エクセドラにおける析出塩の分析結果³⁻²⁾

2nd Cornice North-West		
Sampling points	Detected elements by XRF	Detected salts by XRD
Northwest exedra ①	1 Mg, (Si), S, (Ca)	Epsomite
	2 Na, (Si), S, Ca	Thenardite
	3	Epsomite
	4	Thenardite, Calcite
	5	Thenardite
	6 (Na), S, Ca, (Fe), Si?	Thenardite
	7 Na, Si, S, Ca, (Fe), (Mg)	Thenardite, Calcite
	8 (Al), Si, S, (K), Ca, (Ti), Fe	Calcite
	9 Si, S, Ca, Fe, (Na?), (Mg?)	Gypsum
	10 Si, S, Ca, Fe, (Na?), (Mg?), K	Gypsum
	11 Si, S, Ca, Fe, (Na?), (Mg?), (Al?)	Gypsum
Northwest exedra ①-②	12 (Na), (Si?), S, Ca, Fe	Thenardite
	13 Mg, Si, S, (K), Ca, Fe	Epsomite, Gypsum
	14 (Mg), (Si?), S, Ca	Gypsum
Northwest exedra ②	15 Mg, S, (Ca)	Epsomite, Calcite
	16 Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, (Mn), Fe	Calcite
	17 Mg, Si, S, Ca, Fe	Epsomite
	18 Mg, Si, S, Ca, Fe	Epsomite
Northwest exedra ②-③	19 (Mg), Si, (S?), Ca, (Fe)	Calcite
	20 (Na), (Mg), S, (Cl), Ca, (Fe)	Calcite
Northwest exedra ③	21	Nitratine, Gypsum
	22 Si, S, (K), Ca, Ti, Fe, (Na?), (Mg?), (Cl?)	Gypsum
	23 Si, S, (K?), Ca, Ti, Fe, (Mg?)	Gypsum
	24 (Mg), Al, Si, S, Cl, K, Ca, (Ti), Fe	Gypsum
	25 Al, Si, S, Cl, K, Ca, (Ti), Fe	Calcite
	26 Mg, Si, S, Ca, (Fe)	Epsomite
Northwest exedra ④	27 Na, (Si), S, Ca, (Fe)	Thenardite
	28 Si, S, (K?), Ca, Fe	Gypsum
	29 Na, Si, S, (K), Ca, Fe	Thenardite
Northwest exedra ④-⑤	30 Na, Si, S, (K), Ca, Fe	Thenardite
Northwest exedra ⑤	31 Na, (Si), S, Ca, (Fe)	Thenardite
	32 Na, Si, S, (K), Ca, (Fe)	Thenardite, Calcite
	33 (Na), (Si), S, K, Ca, (Fe)	Gypsum
	34 Na, (Si), S, Ca, (Fe)	Thenardite, Gypsum
	35 Na, (Si), S, Ca, (Fe)	Thenardite
	36	Thenardite
	37 (Na), Si, S, (K), Ca, Fe	Gypsum?
	38 (Na), Si, S, K, Ca, Ti, Fe, (Al)	Gypsum, Calcite
	39 Na, Si, S, K, Ca, Fe	Thenardite, Calcite
	40 Na, Si, S, Ca, Fe, (K?)	Thenardite, Calcite
	41 Na, Si, S, K, Ca, Fe	Thenardite, Gypsum
	42 Na, (Si), S, Ca, Fe	Thenardite
	43 (Na?), (Al), Si, S, K, Ca, Fe, (Mg?)	Gypsum, Calcite
	44 Na, Si, (Al), S, (K), Ca, Fe	Gypsum, Calcite
	Northwest exedra ⑥	45 Na, (Si), S, Ca
46 Na, (Si), S, Ca		Thenardite, Calcite
47		Thenardite
48		Nitratine
49 (Na), (Al), Si, S, K, Ca, Ti, Fe		Gypsum, Calcite
50 Na, (Al), Si, S, K, Ca, Fe		Thenardite, Calcite
51 Mg, Si, S, Cl, (K?), Ca, Fe		Calcite
52 Na, Mg, Al, Si, S, (K), Ca, (Ti), Fe, (Mn?)		Calcite, Gypsum?
53 Na, (Si), S, Ca, Fe		Thenardite
54 Na, (Si), S, Ca, (Fe)		Thenardite
Northwest exedra ⑦	55 Na, (Si), S, Ca, (Fe)	Thenardite

3-3. 材料内に含まれる塩類の分析

3-3-1. 分析対象と方法

現在の壁体の塩類の蓄積状況と外部環境からのイオンの供給の影響を検討するため、材料中に含まれる可溶性成分の分析と大気降水物のイオンの分析を行った。

図 3.3 に分析に呈した試料を示す。材料中に含まれる塩分の分析には第 2 コーニスの西部の外壁の屋外側(2011 年～2012 年に採取)および屋内側(2015 年採取)で剥落した内外仕上げ材、レンガ、目地モルタル用いた。含まれる溶存イオン成分をイオンクロマト分析の結果から分析する。内装材は第 2 章で示した近年の内装修復の内修復④の赤茶色モルタルに相当するものであり、表面では白色の生成物がみられた。なおこれらの剥落した材料の曝露年数は不明である。壁から剥離した材料に加えて 2013 年の西側外壁の修復に使用されたレンガ、仕上げモルタル、下塗りモルタルについても分析に呈した。修復材料の詳細は 6 章で述べるがレンガもモルタルも“伝統的”な技法に則って製造されたものである。これらの修復材料に関しては、レンガは製造後大聖堂の北側の屋外で保管されていたことからせいぜい 1～2 年間の曝露はあるものの剥落片と比べると甚だ短く、ほぼ材料そのものに元々含まれている可溶性成分とみなすことができる。

可溶性イオンの分析は谷口らの敦煌莫高窟の壁材中に含まれるイオンの分析³⁻³⁾を参考に以下の手順で行った。

まず試料を乳鉢を用いて粉状化させる。粉状化させた試料と水を質量比 1:4 で混合し、超音波洗浄機で 1 時間攪拌し 24 時間以上十分静置した後、0.42 μm のフィルターを用いてろ過した溶液を分析に呈した。イオンの分析はイオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス社製:ICS-1100)で行った。陽イオンのカラムは Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} が分析可能な IonPac CS12A を使用、陰イオンについては Cl^- , NO_2^- , ClO_3^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} が分析可能な IonPac AS22A を使用した。

大気降水物の測定は 2016 年 11 月 1 日～11 月 4 日に大聖堂の敷地内で実施した。図 3.4 に捕集場所を示す。捕集は、観光客の立ち入りが無い、大聖堂の南の芝生と北のオフィス横の車庫の上で実施した。純水入れたバット 3 個を設置し、一日経過後にバット内の水分を回収し日本に持ち帰った。成分の分析は材料が含んでいるイオンの分析と同様にイオンクロマトグラフで行った。

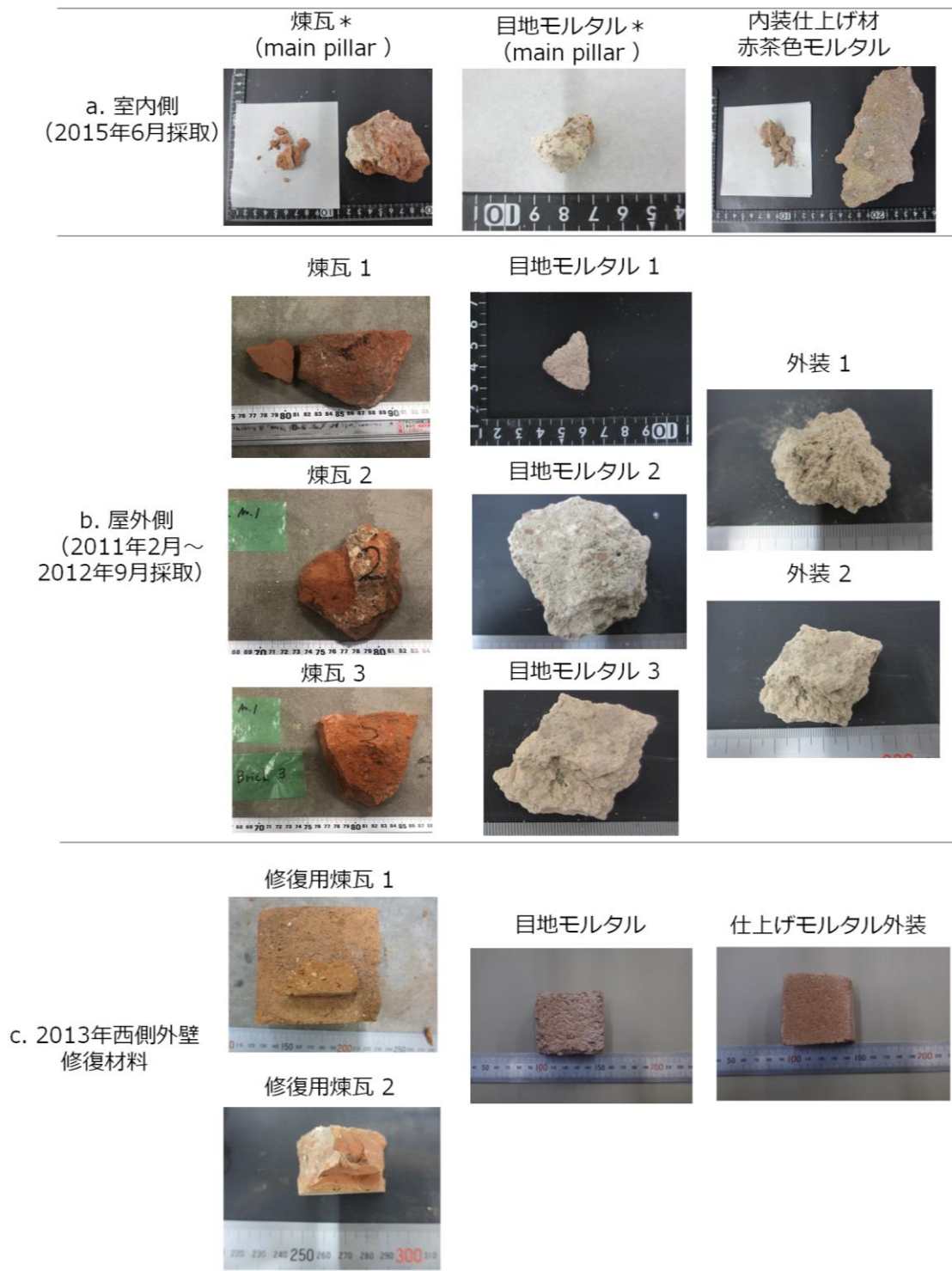


図 3.3 分析に呈した試料



図 3.4 大気降水物の捕集場所と周辺の状況
(Location 1: 南の芝生, Location 2: 北オフィス横の車庫の上)

3-3-2. 分析結果

図 3.5～3.8 に分析結果を示す。図 3.5 および図 3.6 より材料中には溶存イオンのうち陽イオンとしてはナトリウムイオン、陰イオンとしては塩化物イオンが最も多く含まれている。これらの溶存イオン成分は図 3.2 に示した第 2 コーニス北西部の主な析出塩である硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、硝酸ナトリウム(NaNO_3)、硫酸カルシウム($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と概ね対応している。塩化物イオン(Cl^-)に関しては、これを含む塩類は北西壁面において今のところ確認されていない。また赤茶色モルタルや目地モルタルなどモルタルにおいて可溶性イオンの蓄積が多い傾向がみられるが、含まれる可溶性イオンの成分比は試料による大きな違いが存在せず、佐々木ら³⁻²⁾の検討により修復②の施工場所との対応関係がみられた MgSO_4 (Epsomite) を除くと、材料の種類が析出塩の種類に及ばず影響は小さいものと考えられる。

図 3.7 および図 3.8 に大気降水物中のイオンの分析結果を示す。2016 年 11 月 3 日は降水があったため、雨水の分析をしていることに相当するがこの日のイオンの量は多く、湿式降水物は乾式降水物よりも成分量が多いことが分かる。また、海に近いためか塩化物イオンが晴れの日も雨水中にも含有量が多い。また北側は砂地となっているためかカルシウムが多く検出された。マグネシウムイオンは大気降水物からほとんど検出されていないが、この結果は MgSO_4 (Epsomite) の析出には使用されている内装修復材の関与を支持するものである。

なお、硫酸イオンの量は塩化物イオンの量から算定される海由来のものと想定される量より大きく、産業活動の影響を大きく寄与しているものと考えられる。実際イスタンブールにおいては 1980 年から 1990 年の 10 年間の内に人口が 1.5 倍、 SO_2 の排出が 3.7 倍になったという報告³⁻⁴⁾もあり、産業活動の影響は懸念事項である。

a. 室内側の剥落片、b. 室外側の剥落片、c. 西側外壁の修復材料のイオンの蓄積状況を比較する。図 3.5、図 3.6 より材料の種類に関係なく室内側の剥落片において可溶性イオンの蓄積量が多い傾向があることが分かる。一方、2013～2014 年にかけての西側外壁の修復に

用いられた材料は屋外で保管されたいものの剥落片と比べればはるかに大聖堂の環境条件下での曝露期間が短いものと考えられるが、これらの修復材料には可溶性イオンはほとんど含まれていなかった。また屋外側では目地モルタルが屋外側で採取したその他の材料と比較すると検出されたイオンの量が高い傾向があるが、特に目地モルタル1では室内側で検出されたものに匹敵するほど、イオンの蓄積量が多いことが分かる。実際時代ごとに使用されている材料の組成、技法に違いがあるためものの、c.2013年の修復材料と a.室内側および c.屋外側の剥落片を比較する限り、a.室内側および c.屋外側の剥落片に含まれるイオンは元々材料中に含まれるだけでなく外部供給されるイオンが影響していると考えられ、長年にわたり水に溶けた状態の材料内部への輸送と水分蒸発に伴う濃度上昇を繰り返した結果と想定される。

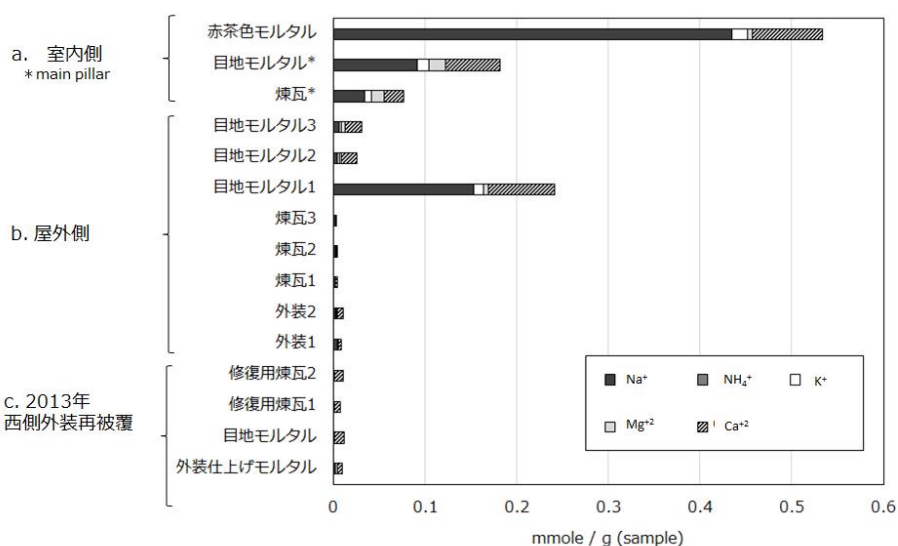


図 3.5 陽イオンの分析結果

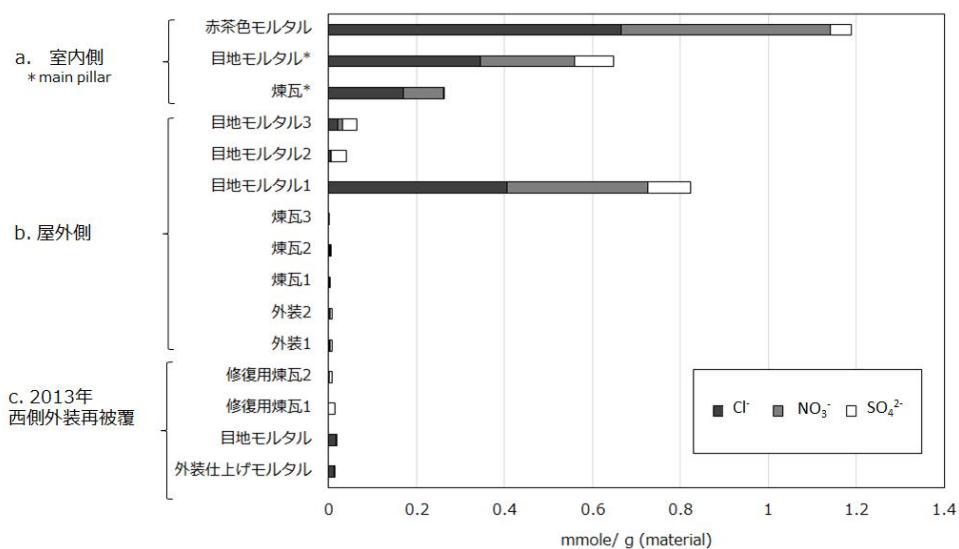


図 3.6 陰イオンの分析結果

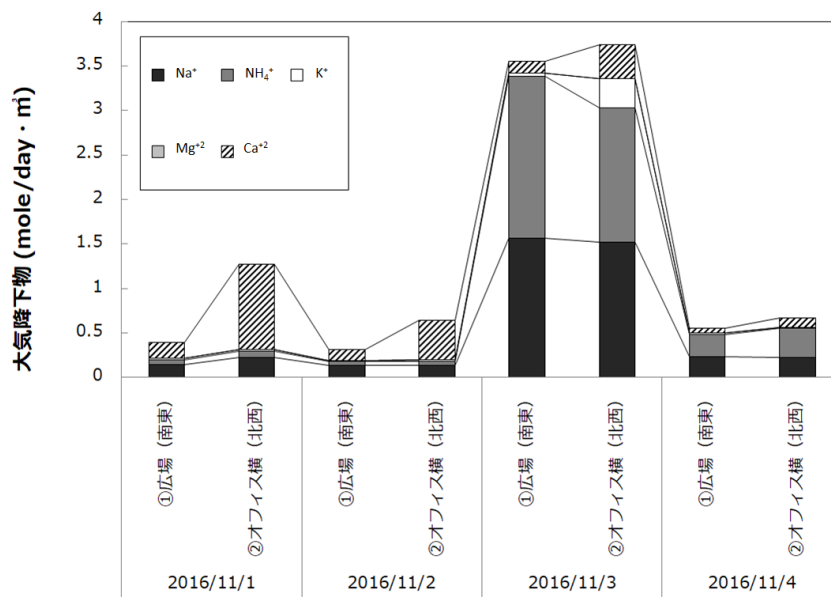


図 3.7 大気降下物に含まれる陽イオン

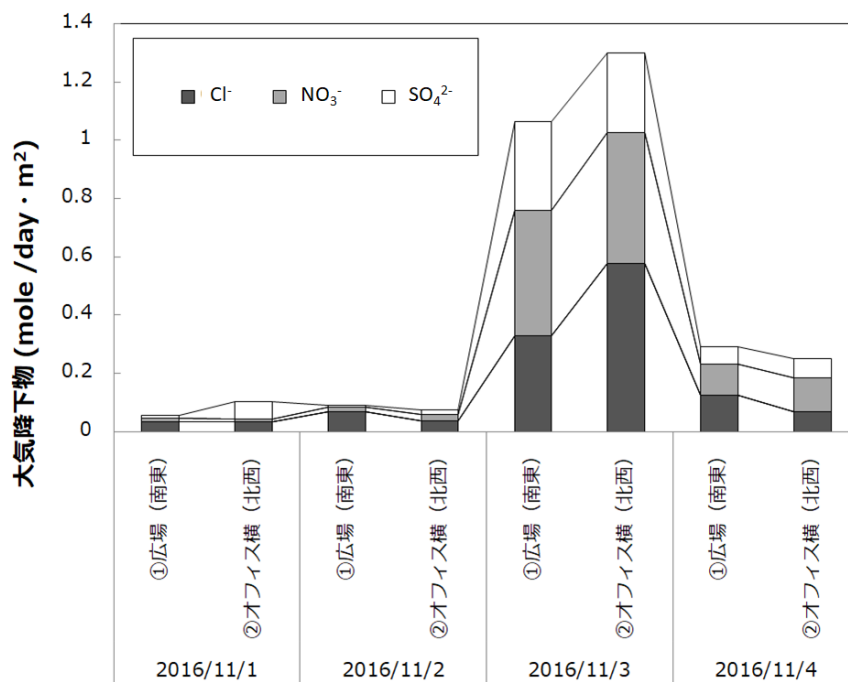


図 3.8 大気降下物に含まれる陰イオン

3-4. 北西エクセドラにおける塩析出の経年変化

3-4-1. 塩の析出状態に季節的な変化が見られる塩

析出塩のうち劣化に寄与している塩類を特定することを目的に筆者らは、現地調査を行

うたびに塩析出箇所の劣化状態の追跡調査を行ってきた。その結果、析出塩の中でも特に硫酸ナトリウム^{注3-1)}と硝酸ナトリウムの析出箇所では目視調査により塩の析出と消失が繰返されている様子が確認されており、これらの塩類が劣化に影響している可能性が高いことが明らかになった。なお塩が消失する理由としては、液体の水に塩の結晶が溶ける溶解、水蒸気が塩の吸着し吸着水に塩の結晶が溶ける潮解と単に塩の落下によるものの可能性があるためここでは単に消失と表現している。

図3.9に大聖堂の断面図と第2コーニスの平面図、図3.10に硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウムそれぞれによる塩の析出状態の一例を示す。

硝酸ナトリウムは、北西エクセドラ最東端で特に集中して析出している。塩の析出は漆喰の表面や漆喰の亀裂に沿う形で発生しており、析出箇所では主にペイント層の剥離が生じている。また現地調査時に同一箇所の観察から2011年2月と2013年11月に析出、2014年8月に消失、2014年12月に再析出といったように季節的な変化が生じており、ペイントが徐々に薄くなっていることが確認されている。

硫酸ナトリウムは、北西エクセドラの広範囲にわたって析出しており、表層ペイントの剥離のみならず、漆喰と中間モルタル層の間で析出し、それに伴うと思われる漆喰の剥離が多く確認されている。また一部では中間モルタルの剥落も生じており構造部分が露出している状態となっている。

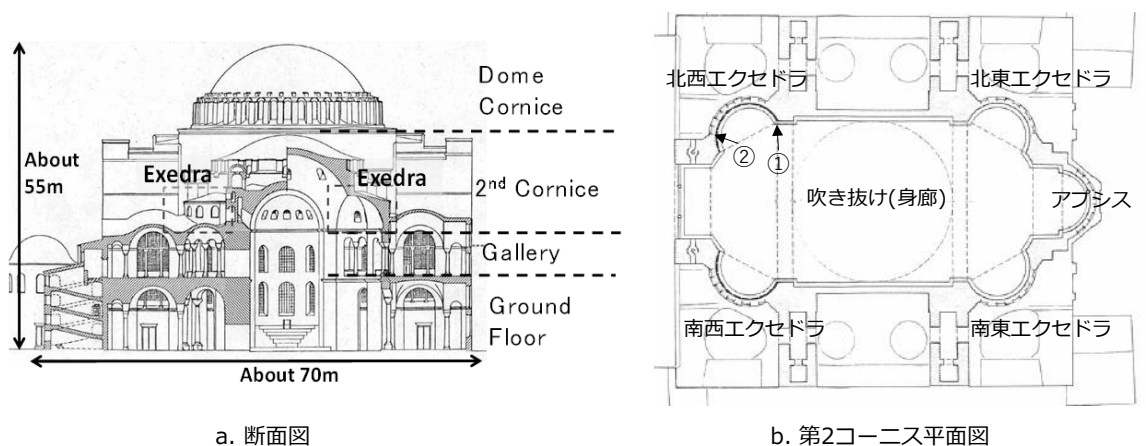


図3.9 ハギア・ソフィア大聖堂の(a)断面図と(b)第2コーニスの平面図^[3-1]

a. 硝酸ナトリウム塩析出箇所
(図3.5 平面図中①)

b. 硫酸ナトリウム塩析出箇所
(図3.5 平面図中②)

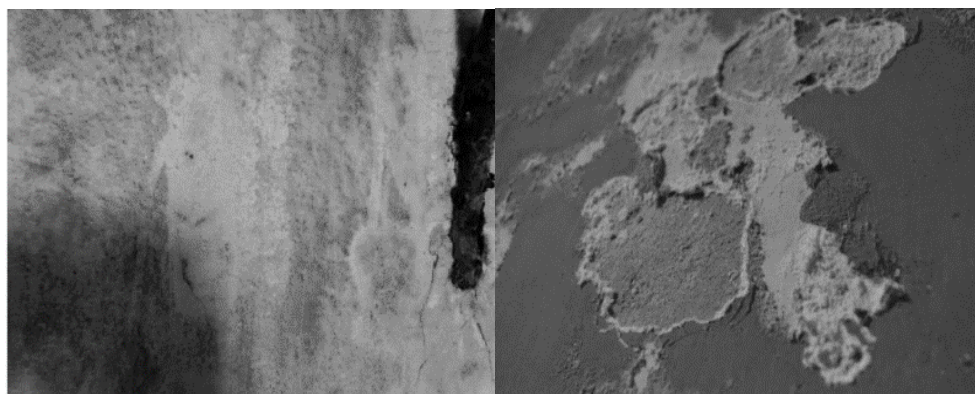


図 3.10 硫酸ナトリウム塩による表層ペイントと漆喰の剥離(a)と硝酸ナトリウム塩の析出と消失によるペイントの剥離(b)

3-4-2. 経年変化が見られる箇所の定点観察

ここまでの現地調査時の観察から、劣化に寄与していると思われる塩類の特定に至ったものの、観察が現地調査に限られるため析出と消失が生じる決定的なタイミングを観察することが困難であった。

そこで塩析出の季節的な変化をより詳細に検討するため、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウムの析出箇所を対象に定点カメラを設置し、1日に1回定点撮影を行った。電源を使用することができなかつたため、電池で駆動するカメラを用いて、撮影開始から電池が切れるまでの時期に相当する2014年12月22日から2015年5月8日の間撮影を行った。

図3.11に硝酸ナトリウムの析出箇所の上記期間の析出性状を示す。撮影範囲内では広範囲で硝酸ナトリウムが析出しているが、その中でも特に塩の増加と消失が分かりやすい場所を赤丸で示している。カメラを設置した2014年12月の段階で既に塩の析出が確認されたがそこから徐々に析出量が増え2月にピークを迎え、そこから徐々に析出量が少なくなり5月に消失する様子が確認された。

次に図3.12に硫酸ナトリウムの析出箇所の塩の析出と消失の様子を示す。漆喰の剥落した箇所において表面を覆うように塩の析出が生じているが、2015年3月28日に析出箇所の一部において析出塩が消失した。その後、数日かけ再び析出したが、消失前より析出量が増えていることが見てとれる。



図 3.11 硝酸ナトリウム塩の析出箇所における塩の析出と消失



図 3.12 硫酸ナトリウム塩析出箇所における塩の析出と消失

3-5. 経年変化の生じる塩類の特性

次章以降では劣化に寄与している可能性が高い塩類として、硝酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを対象として検討を行う。この2種類の塩類については経験的に風化にあたる影響が高い塩類として言及されている(表3.2)。時期によってそれぞれの塩類の析出と消失が理由としては環境的要因とそれぞれの塩類の基本的な熱力学的特性が影響している。ここ

では次章以降で検討するにあたり対象とする 2 種類の塩類の熱力学的な特性を簡単にまとめる。

表 3.2 経験的に劣化に影響していると思われる塩類 [3-2]

Pedro (1957a)	Kwaad (1970)	Goudie et al (1970)	Goudie (1974)	Goudie (1974)	Goudie (1986)	Goudie (1993) (WadiDigla Cycle)	Goudie (1993) (Negev Cycle)
NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	MgSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ CO ₃	MgSO ₄	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
Mg(NO ₃) ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	CaCl ₂	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄		NaNO ₃
K ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	NaCl		MgSO ₄
KNO ₃	CaSO ₄	NaCl	NaNO ₃	MgSO ₄	NaNO ₃		NaCl
Na ₂ CO ₃				CaCl ₂	CaSO ₄		
K ₂ CO ₃							
MgSO ₄							
CaSO ₄							
Ca(NO ₃) ₂							

3-5-1. 塩の析出応力³⁻⁵⁾

塩の結晶化応力は、固体相-液体相の化学ポテンシャルの平衡から導かれる。

図 3.13 の様に細孔中に結晶が存在している状態で、荷重面には圧力 P_c 、非荷重面には圧力 P_l ($P_c > P_l$)がかかっている状況を想定する。

結晶には異方性圧縮応力がかかる。

$$\sigma = -\Delta P = P_c - P_l \quad (3-1)$$

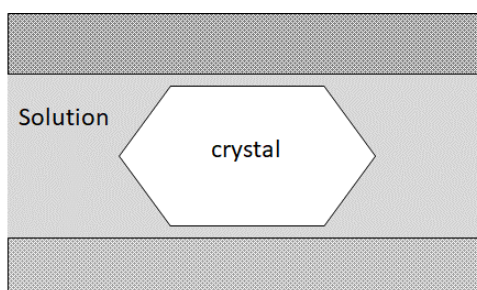


図 3.13 材料中の塩の結晶の模式図

圧力 P がかかる結晶面の化学ポテンシャル μ_p は

$$\mu_p = \mu_0 + w + PV_m \quad (3-2)$$

活量 a を使用した化学ポテンシャルの式より、溶液の溶質の化学ポテンシャルは、

$$\mu_l = \mu_l^0 + RT \ln a \quad (3-3)$$

固体相-液体相の平衡を考える。(3-1)と(3-2)より

$$\mu_0 + w + PV_m = \mu_l^0 + RT \ln a \quad (3-4)$$

μ_0 : 圧力がかかっていないときのポテンシャル、 W : 引張エネルギー、 V_m : 1モルあたりの

体積、 μ_l^0 : 標準溶液のポテンシャル、 R : 気体定数、 T : 温度、 a : 活量

ここで参照状態として等方性の水圧 P_1 が結晶にかかっていると想定し、 a_0 を飽和時の活量と定義する。荷重面の溶解度の増加は ΔV_m は小さいため無視できるとすると、

$$\frac{\Delta \mu}{RT} = v \cdot \ln \left(\frac{a}{a_0} \right) = \frac{(p_c - p_l) V_m + \Delta w}{RT} \quad (3-5)$$

また $p_c - p_l < 100 \text{MPa}$ のとき Δw は極めて小さく無視できるため、結晶の圧力は過飽和度 a/a_0 によって示される。ここで a はイオンの活量である。

$$\Delta P = \frac{RT}{V_m} \ln \left(\frac{a}{a_0} \right) \quad (3-6)$$

結晶 $M_{vM} X_{vX} \cdot v_0 H_2 O$ の溶解反応を以下に示す。



溶液中の塩の各構成要素の化学ポテンシャルは(3-7)であることから、

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3-7)$$

溶解塩の化学ポテンシャル μ_l は以下に示される。

$$\mu_l = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^0 + \sum_i v_i RT \ln a_i \quad (3-8)$$

式(7)より活量 a は以下のように示される。

$$a = a_M^{v_M} a_X^{v_X} a_w^{v_0} \quad (3-9)$$

$$a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m^0} \quad (3-10)$$

m_i はイオンのモル数、 m^0 は 1mol kg^{-1} γ_i はイオン活性化係数である。

ここで式(3-6)、(3-9)、(3-10)より、

$$\Delta P = \frac{RT}{V_m} \ln \left(\frac{\gamma_M^{v_M} m_M^{v_M} \gamma_X^{v_X} m_X^{v_X} a_w^{v_0}}{\gamma_{M,0}^{v_M} m_{M,0}^{v_M} \gamma_{X,0}^{v_X} m_{X,0}^{v_X} a_{w,0}^{v_0}} \right) \quad (3-11)$$

塩溶液のモル数 m を導入し $m_i = v_i m$ とおく。また実質イオン活性化係数 $\gamma_{\pm} = (\gamma_M^{v_M} \gamma_X^{v_X})^{1/v}$ を導入する。

塩の活量は以下のとおりである。

$$a = (v_M^{v_M} v_X^{v_X}) (m \gamma_{\pm})^{\nu} a_w^{V_0} \quad (\nu = \nu_X + \nu_M) \quad (3-12)$$

これを式(3-11)に代入。 a_{\pm}^* は飽和溶液の平均イオン活性、 a_{\pm} は溶液の平均イオン活性とすると以下の様に整理される。

$$\Delta p = \frac{\nu RT}{V_m} \left(\ln \frac{m}{m_0} + \ln \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,0}} + \frac{\nu_0}{\nu} \ln \frac{a_w}{a_{w,0}} \right) = \nu \cdot \ln \left(\frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^*} \right) + \nu_0 \ln \left(\frac{a_w}{a_{w,0}} \right) \quad (3-13)$$

ここで、 P_w 水蒸気分圧と $P_{w,0}$ 飽和水蒸気圧より、

$$\frac{a_w}{a_{w,0}} = \frac{P_w}{P_{w,0}} \quad (3-14)$$

3-5-2. 硝酸ナトリウム塩

図 3.14 に硝酸ナトリウムの相図と溶解度を示す³⁻⁶⁾。温度 5°C から 40°C の範囲では、飽和塩溶液が平衡する相対湿度は 70%~78% の値である。この値を周辺の相対湿度が超えると塩は潮解し、下回ると析出するが、硝酸ナトリウムは塩の中では比較的低湿度でも潮解しやすい塩とされる。後述のテナルダイト (Na_2SO_4) と比較すると、硝酸ナトリウムの溶解度は 2 倍以上であり、高い温度依存性も有している。

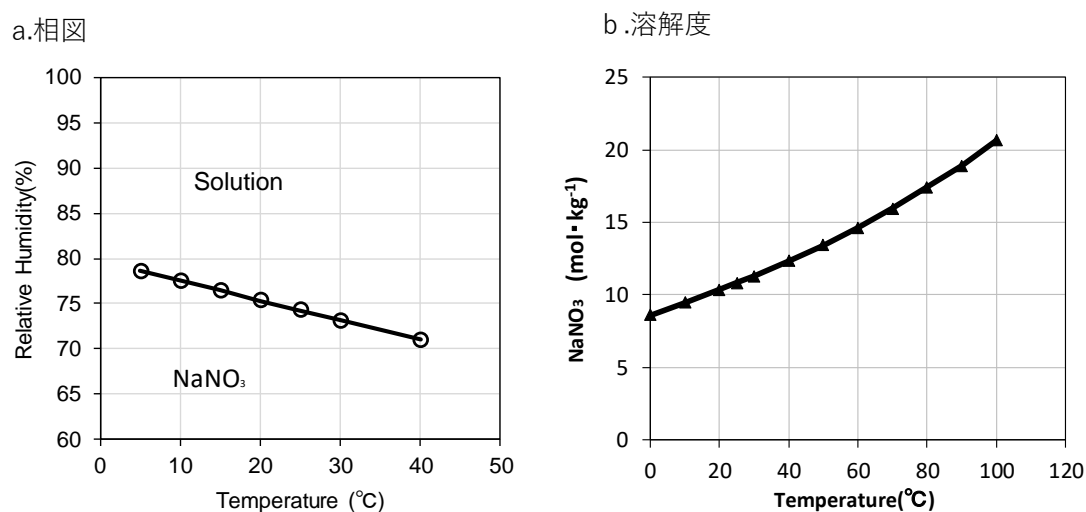


図 3.14 硝酸ナトリウム塩の相図・溶解度³⁻⁶⁾

3-5-3. 硫酸ナトリウム塩

図 3.15 に硫酸ナトリウムの相図と溶解度を示す³⁻⁷⁾。硫酸ナトリウム塩は準安定相を含む複数種の相をとるが、安定相としては無水塩であるテナルダイト (Na_2SO_4) と 10 水和物であるミラビライト ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が存在する。32.38°C 以上ではテナルダイト (Na_2SO_4) としてのみ析出し、それ以下では温湿度条件によりミラビライト ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) もしくは

テナルダイト(Na_2SO_4)が析出する。またテナルダイト(Na_2SO_4)の溶解度はミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)と比較しかなり大きいという特徴がある。

硫酸ナトリウム塩は塩類の中でも特に材料の破壊力の大きな塩であることが知られている。この理由は、長年のあいだ水和塩であるミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)が生成される際の体積膨張圧(314%)が要因と言われていたが、実験室実験において現場で観察されるような劣化が生じないことから疑問視されていた。図3.16にDerlyun(2012)が式(3-13)により計算した結晶生成圧を示す。計算結果からも明らかなように、水和塩の場合、式(3-13)最後の項が負の値をとるために、無水塩より圧力が低下する。

この議論は近年の塩類風化の研究において、Rodriguez(1999)が走査電子顕微鏡を用いた観察により、湿度が高くなるとテナルダイトの溶解と再沈殿のプロセスを経てミラビライトに変化することを確認し、Flat(2002)がテナルダイトの溶解に伴うミラビライトの析出が高過飽和状態を発現する理由を熱力学的に説明したことで決着し³⁻⁹⁾、現在ではテナルダイト(Na_2SO_4)とミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の溶解度の差が存在することに起因して、テナルダイト(Na_2SO_4)の溶解に伴いミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の過飽和状態が生まれてミラビライトが析出することで非常に大きな結晶化応力が生じることが要因であるという説が支持されている。すなわち硫酸ナトリウム塩が析出する場合に最も危険であるのは、テナルダイト(Na_2SO_4)の析出、溶解とミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の析出が生じ得る状況である。

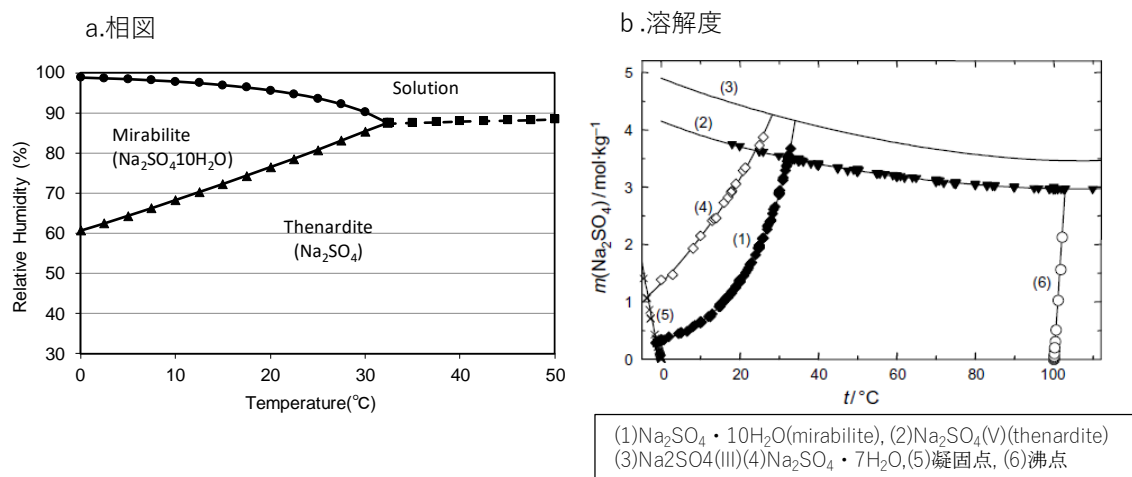


図 3.15 硫酸ナトリウム塩の相図・溶解度³⁻⁸⁾

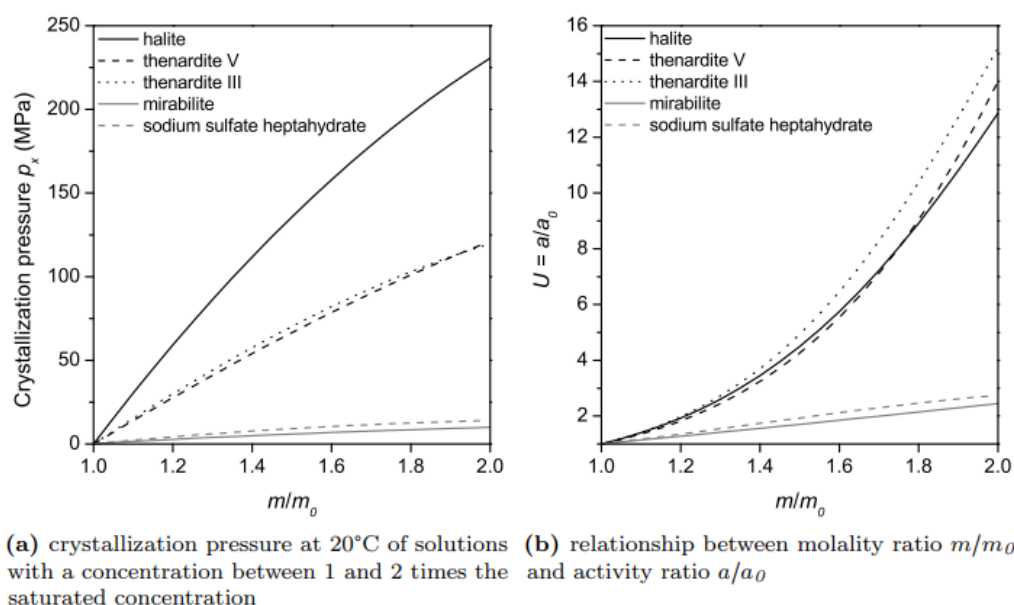


図 3.16 結晶析出時の結晶圧^[3-3]

3-6. まとめ

第3章では、IC分析による壁体での塩の蓄積状況の把握と、塩析出と壁体の劣化の関係の整理を行った。

- 1) 北西エクセドラの材料中に含まれる可溶性塩類の分析を行い、材料の室内側表面近傍に特に多量の塩類の蓄積が生じていることを確認した。
- 2) 大気降水物中の陰イオンは材料中で確認されたイオンと対応関係が見られた。硫酸イオンは海水の組成比から想定されるより多く存在し、イスタンブールの産業活動が硫酸イオンの濃度上昇に影響しているものと考えられる。
- 3) 北西エクセドラにおける調査時の析出状況の観察及び定点カメラを利用した定点観察により、塩の析出・溶解・潮解といった挙動と壁体の劣化の関係を整理した。複数種類析出している塩の中で硫酸ナトリウム塩および硝酸ナトリウム塩の析出箇所については経年変化が見られ、この2種類は劣化の進行に影響している可能性が高い。
- 4) 硫酸ナトリウム塩の析出箇所は、漆喰、中間モルタルの剥離を伴うような劣化部位と対応していること、硝酸ナトリウム塩の析出箇所は、ペイントの剥離を主に生じていることが分かり、塩の違いにより劣化部位や程度の違いがあることが確認された。

注 3-1) X線回折によりテナルダイト (Na_2SO_4) が検出されたが、硫酸ナトリウムは試料の採取から分析に呈するまでの環境変化や前処理で行う細粉化作業により相変化を起こす可能性があることから、壁面から採取した時点での結晶の種類は断言できない。

参考文献

- 3-1) 佐々木淑美、吉田直人、小椋大輔、石崎武志、日高健一郎、ハギア・ソフィア大聖堂外壁の劣化とその要因に関する調査, 保存科学, 52, pp.303-312, 2013
- 3-2) 佐々木淑美、吉田直人、小椋大輔、石崎武志、日高健一郎: ハギア・ソフィア大聖堂内壁の析出塩類の調査、保存科学、第51号、2012
- 3-3) 谷口陽子、森井 順之、陳 港泉、蘇 伯民、敦煌莫高窟 53 窟仏龕周辺における 土壁中の可溶性塩類について、保存科学,44, pp. 127- 134, 2005
- 3-4) Tayac.M (2000) An Assessment of Spatial and Temporal Variation of Sulfur Dioxide Levels over Istanbul, Turkey. GENEMIS Annual Report 1999, ISS Munich
- 3-5) Steiger M (2005) Crystal growth in porous materials I: the crystallization pressure of large crystals. J Cryst Growth 282(3-4):455-469. doi:10.1016/J.Jcrysgr.2005.05.007
- 3-6) Lewis Greenspan : Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, Journal of research of the national bureau of standards-A. Physics and Chemistry, Vol.81A, No.1, 1977
- 3-7) Michael Steiger, Sönke Asmussen: Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and the generation of stress, Geochimica et Cosmochimica Acta 72 (2008) 4291-4306
- 3-8) C. Rodriguez, E. Doehne, Earth Surf. Process. Landforms 24 (1999) 191.
- 3-9) Robert J. Flatt : Salt damage in porous materials: how high super saturations are generated, Journal of Crystal Growth 242 (2002) 435-454

図表出典

- [3-1] Rowland J. Mainstone : HAGIA SOPHIA Architecture, Structure and Liturgy of Justinian's Great Church, Thames & Hudson, 1988 (reprinted 2006)
- [3-2] Andrew Goudie and Heather viles, "Salt Weathering Hazwards", p104
- [3-3] H. Derluyn, SALT TRANSPORT AND CRYSTALLIZATION IN POROUS LIMESTONE: NEUTRON - X-RAY IMAGING AND POROMECHANICAL MODELING, Diss. ETH No. 20673, 2012

4章 大聖堂の空間の温湿度環境および壁体の水分性状の測定による塩析出による劣化要因の検討

4-1. はじめに

第4章においては堂内環境の測定および壁体の含水率測定からそれぞれ空間と壁体の熱湿気性状を把握し、大聖堂の塩析出に伴う内装の剥離要因について検討を行う。

第3章で示した通り、大聖堂では現在硫酸ナトリウム塩と硝酸ナトリウム塩の2種類の塩類が壁体の劣化に影響している可能性が高い。そこでまずは、年間の温湿度の変化の観点で、硫酸ナトリウム塩と硝酸ナトリウム塩の析出と消失が生じた要因について検討する。さらに第2コーニス壁体の含水率測定、熱画像調査から、方位や外装の被覆前後の壁体の水分性状に検討する。これらの測定結果と内外壁の劣化状態との関係を整理することで、塩析出による劣化が生じている要因について考察する。

4-2. 堂内温湿度環境の測定

まず大聖堂における堂内の基本的な温湿度環境の特性を把握するために行った温湿度環境の調査結果について示す。

4-2-1. 温湿度測定概要

ハギア・ソフィア大聖堂の各層(地上階、ギャラリー階、第二コーニス、ドームコーニス)に、温湿度データロガー(精度: $\pm 0.21^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 2.5\%$)を配置し、ハギア・ソフィア内部の温湿度分布を継続して測定した。温湿度ロガーの設置位置を図4.1に示す。地上階は外ナルテクス(図中の番号H12、以下同様)、内ナルテクス(H08)と身廊(H21)の3点設置した。ギャラリー階は北側の1点、第2コーニスは各ナルテクスの4点、ドームコーニスは北側(H1)の1点設置した。主な開口は地上階にある外ナルテクスの西側と内ナルテクスの南側にある大聖堂の出入口である。2か所の出入り口は開館時間には扉が常時開かれた状態になる。ギャラリー階には窓がついているがこれに関しては、夏場に警備員の判断で開けることもあるが基本的には締め切っている。第2コーニスには屋外からアクセスするための開口があるが、これについては木の扉と金属の扉の2重の扉となっており、人が出入りする際にしか開けることはない。なお第2コーニスには関係者しか入ることができないため、扉が空くことはごくまれである。ドームコーニスには屋外からドームコーニス内にアクセスするための横70cm、縦113cmの開口があり、目が1cm以上の金網が取り付けられていることから常時空気の入りが可能な状態である。

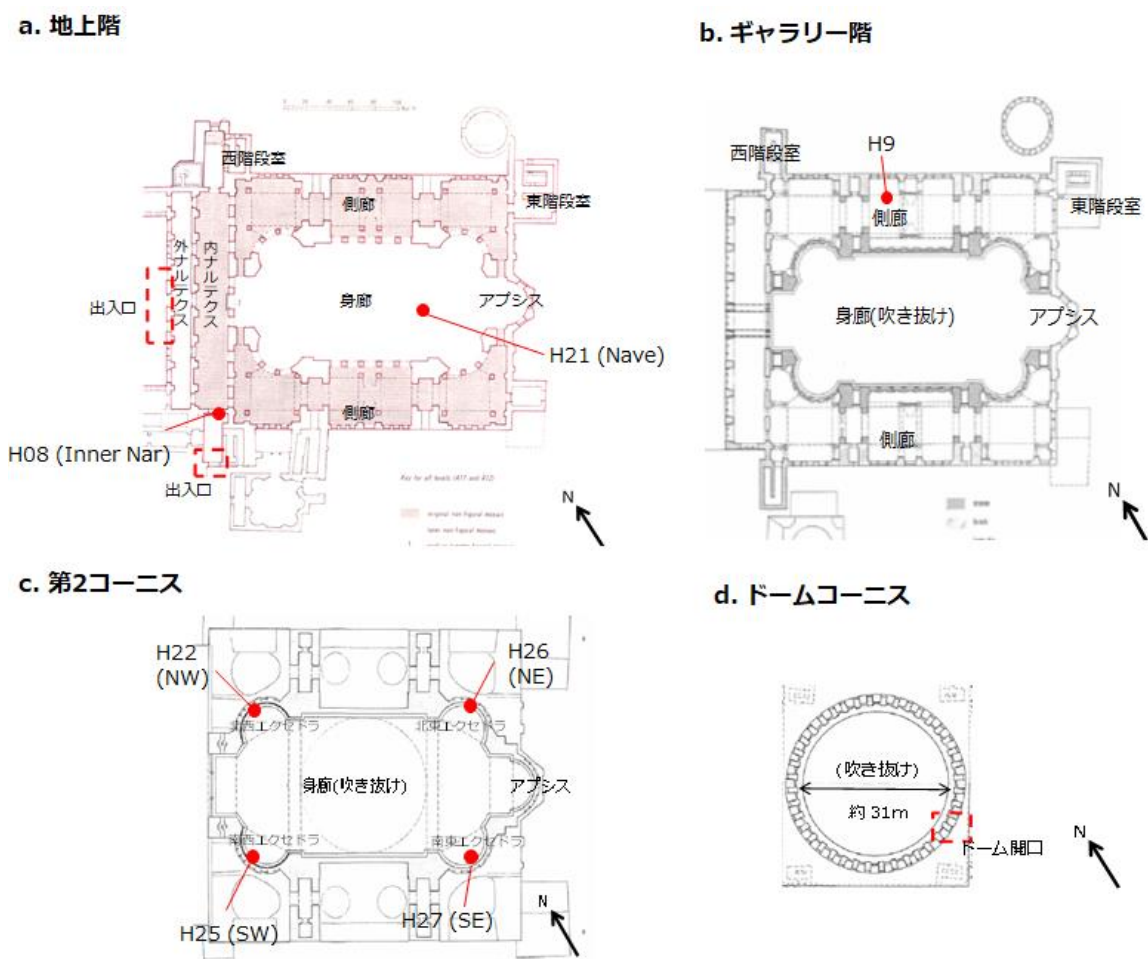


図 4.1 温湿度ロガーの設置位置

4-2-2. 大聖堂の温湿度環境の特徴

2012年9月21日~2013年9月14日の期間に測定された温度、相対湿度、絶対湿度の24時間移動平均を図4.2から図4.4に示す。なお第2コーニスについては図4.1-cに示した4点の平均値を示している。また外ナルテクスの湿度については2012年12月17日以降はセンサーの不具合のためデータが欠損している。

図4.2より、気温の年変動は外気(年平均 16.53°C)に比べて身廊では小さく、外気よりも平均的に高い値で推移している。このことから日射や観光客からの内部発熱の影響を受けているものと考えられる。高い層ほど温度が高くなる傾向があり、第2コーニス(年平均 18.89°C)が層ごとに比較すると最も温度が高い。また地上階以外の層に関しては鉛直方向の温度差が小さい。地上階では外ナルテクスと内ナルテクスはともに開口に近い位置で測定をしているが、外ナルテクスの方がより外気に近い挙動をしており、外ナルテクスの方は外気の流入が卓越しているものと考えられる。

図4.3より堂内の絶対湿度は外気の絶対湿度(0.0093 kg/kg')と比較し、年間通じて高い値で推移していることが分かる。このことから観光客からの放湿や雨水や地下水の浸透等の影響を受けているものと推測される。身廊部で絶対湿度が最も高いのがドームコーニスでその年平均は0.0010kg/kg'である。

図4.4より、堂内の相対湿度の日変動は42-85%の間で推移しており、秋から冬にかけては堂内の温度がより高いためか堂内の方が相対湿度が低くなる傾向にあり、春から夏にかけては絶対湿度がより高いためか堂内の方が相対湿度が高くなる傾向がある。身廊部ではドームコーニスほかの層と比較し3-4%高い値で推移する傾向があるが、その他の場所については鉛直方向の差は極めて少ない。

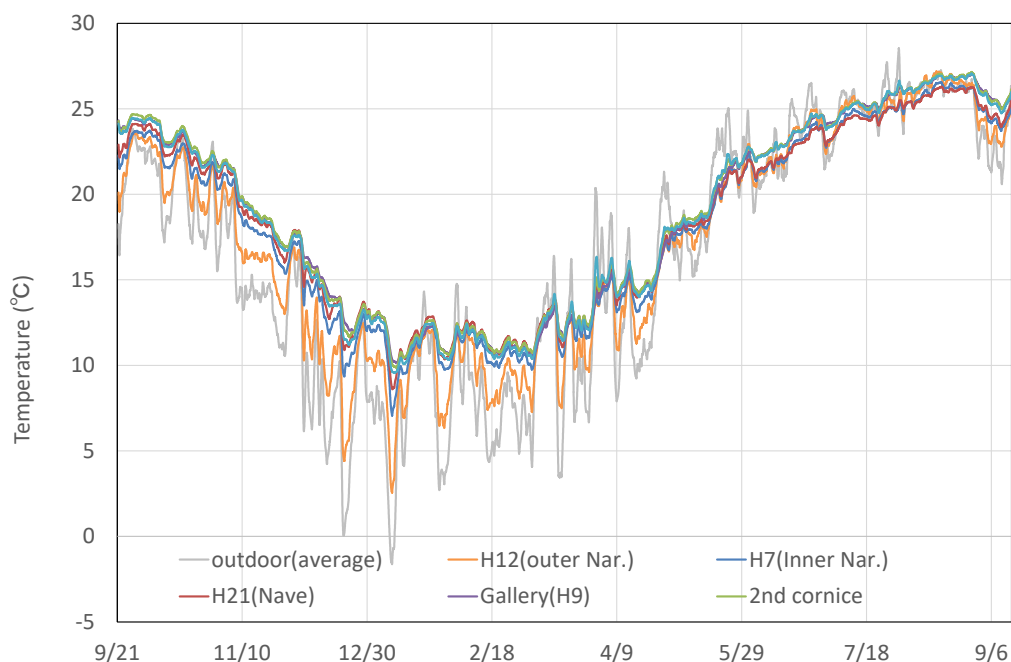


図4.2 温度の24時間移動平均(2012/9/21-2013/9/13)

第1部: 歴史的組積造建築における塩類風化の実態と対策

第4章 大聖堂の空間の温湿度環境および壁体の水分性状の測定による塩析出による劣化要因の検討

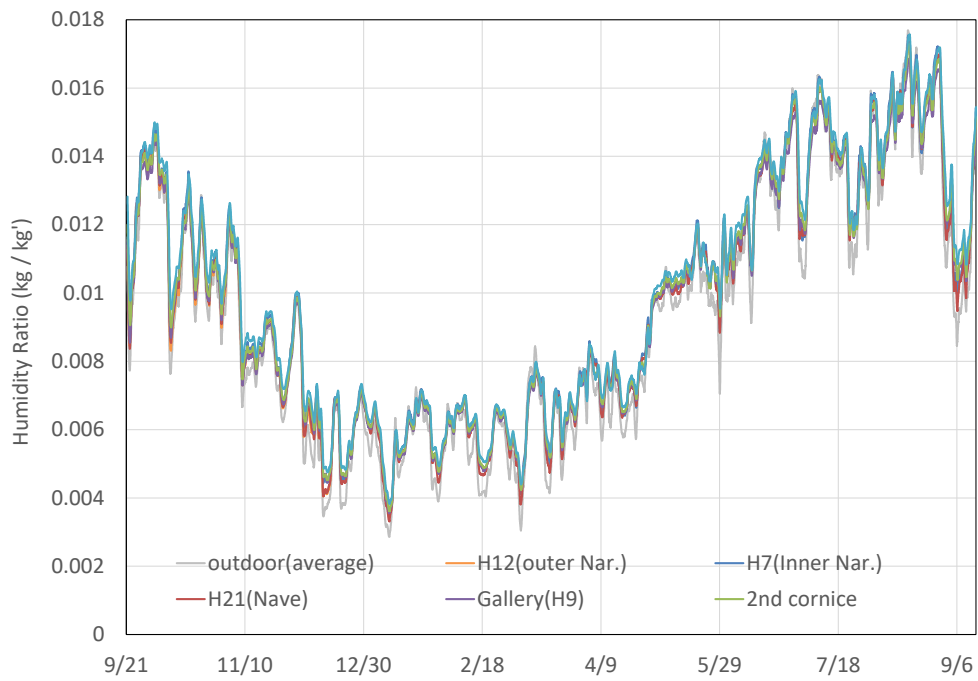


図 4.3 絶対湿度の24時間移動平均 (2012/9/21 - 2013/9/13)

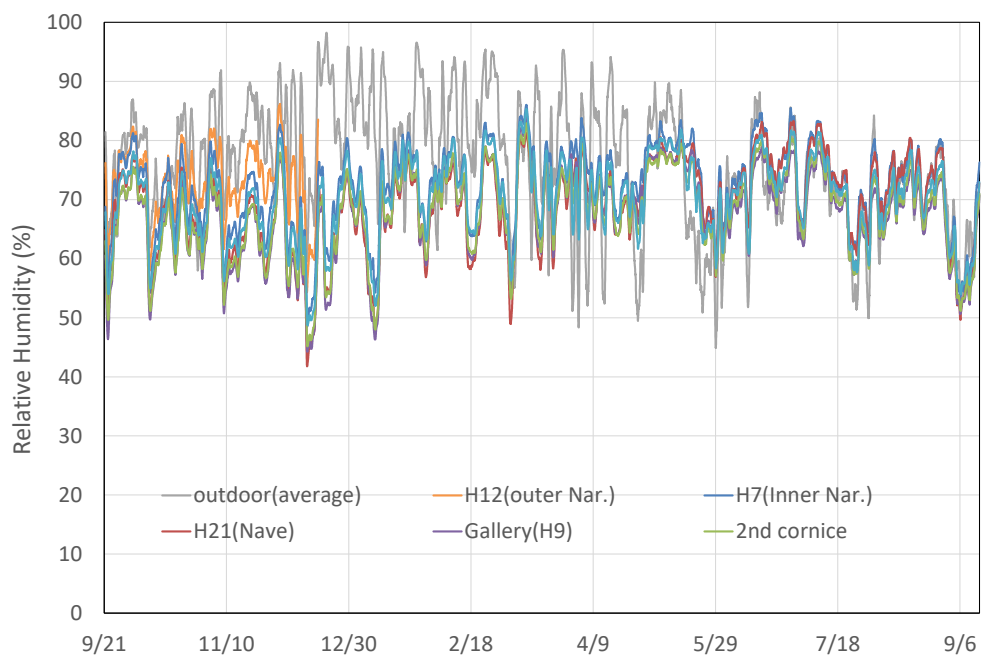
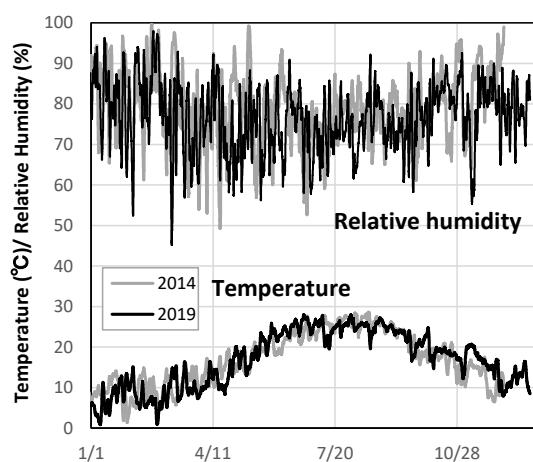


図 4.4 相対湿度の24時間移動平均 (2012/9/21 - 2013/9/13)

4-2-3. 温湿度環境の経年変化に関する検討

ここで塩の析出の経年変化に対する温湿度の影響を評価するため、2014年と2019年の温湿度の変動の比較を行う。図4.5に2014年と2019年の外気と地上階（身廊）の温度と相対湿度の24時間移動平均を示す。年によって変動に違いが見られるものの、2014年の外気の温度と相対湿度の年平均（16.18°C、79.06%）と2019年の年平均（16.64°C、76.78%）では大きな違いは見られない。同様に地上階（身廊）の温度と相対湿度に関しても、年平均としては2014年（18.39°C、71.3%）と2019年（18.76°C、71.23%）大きな変化は見られない。堂内の温湿度環境に大きな変化がないため、ある1年間の温湿度の測定結果の検討で十分と考えて、以下の検討で2012年9月から2013年9月の測定データの分析をもとに、3章で示した過去の定点観察で確認された塩の析出、消失の変化と温湿度環境の関係について検討する。

a. Outdoor



b. Nave (Ground floor)

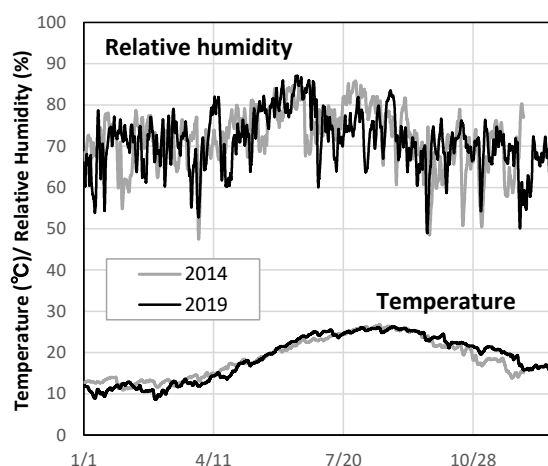


図4.5 2014年と2019年の外気と地上階（身廊）の温度と相対湿度の24時間移動平均

4-3. 堂内の温湿度環境と塩の析出性状との関係の考察

4-3-1. 北西エクセドラの温湿度分布と塩析出の関係

北西エクセドラにおいては、東の端で硝酸ナトリウム塩が集中し、それ以外の箇所では硫酸ナトリウム塩が広範囲で析出しているが、こうした塩析出の分布と局所的な温湿度環境との関係を検討するため、北西エクセドラの3か所に温湿度ロガー（精度： $\pm 0.21^\circ\text{C}$ 、 $\pm 2.5\%$ ）を設置し、30分間隔で測定した。図4.6にH17、H22、H23の番号を付したロガーの設置状況を示す。ロガーは第2コーニスの手すりに設置した。図4.7に2012年9月26日から2013年9月13日の期間に測定された温度と相対湿度の24時間移動平均を示す。図よりエクセドラ中央部に相当するH22は10月から2月にかけてほかの2か所と比べ平均的に 0.5°C 低い値で推移していることがわかる。温度差が生じるのは外気と堂内の温度差が大き

く、外気の温度が低くなる時期に相当し、H22 の近くにある窓で冷やされた冷気が影響している可能性が高い。H22 が冷えやすいという特性から H22 の相対湿度が平均的に 2.8% 高くなっている。以上から北西エクセドラにおいて若干の温湿度分布が存在することが明らかになったが、この差は場所による析出塩の種類に影響を及ぼすほど大きくはないと考えられる。



図 4.6 北西エクセドラにおける温湿度ログターの設置位置と設置状況^[4-1]

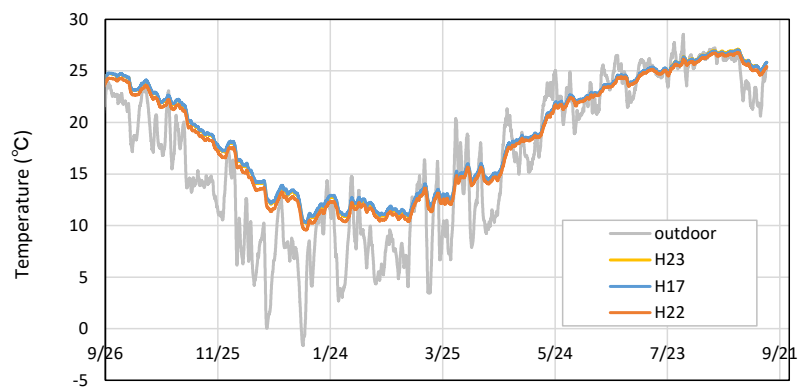


図 4.7 北西エクセドラの温度の水平分布 (24 時間移動平均)

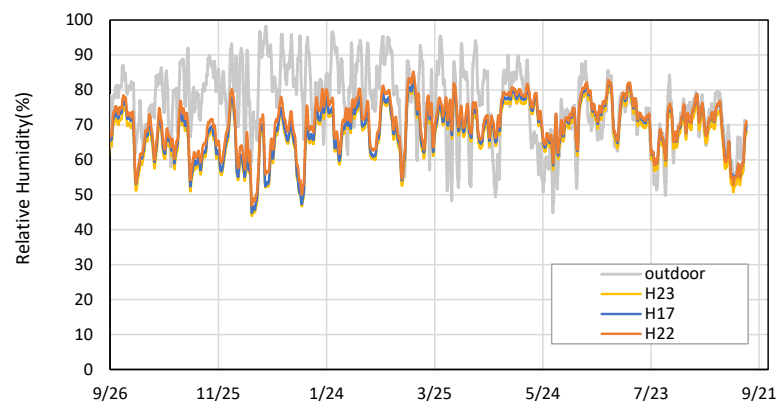


図 4.8 北西エクセドラの相対湿度の水平分布(24 時間移動平均)

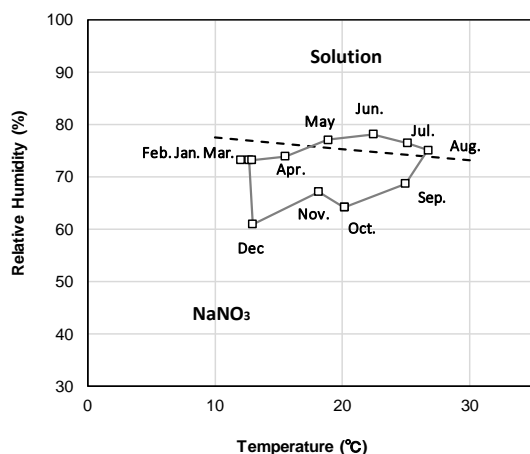
4-3-2. 室内温湿度と相図の比較による塩析出メカニズムの検討

塩の析出が生じる条件は、溶存しているイオンの組成、飽和度（濃度）、周辺温湿度に依存する。温湿度に対する特定の塩の相状態を示す相図を用いて塩の析出が概ね判断できる。以下では第2コーニス堂内の温湿度と相図の比較から塩析出の可能性を検討する。図4.9に硝酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの相図に第2コーニス堂内の温度と相対湿度の月平均値をプロットしたものを示す。塩が析出するためには少なくとも周辺の相対湿度が図中の solution との境界線で示される飽和塩溶液の平衡相対湿度を下回る必要がある。

硝酸ナトリウムは、秋から冬にかけては平衡する相対湿度を下回っていることからこの時期に比較的析出しやすく、春から夏季は逆に潮解が生じやすいものと考えられる。これは目視観察により2014年8月に硝酸ナトリウムが消失し、2014年12月に析出したことと対応し、また2月に析出のピークを迎えたこととも矛盾しないことから、堂内の温湿度環境の変化が硝酸ナトリウムの夏季の潮解による消失と析出に影響した可能性が高い。

硫酸ナトリウムに関しては平均値で見ると1月から5月はミラビライトとして存在しやすく、6月から12月はテナルダイトとして存在しやすい傾向がみられる。各月の相対湿度の最大値を含めても溶液と平衡する相対湿度を超えない、すなわち溶液と結晶の境界ラインを超えないことから、3月に塩が消失しその後際析出したこととの対応関係は取れない。硫酸塩が析出、消失したことは、壁体よりも空間の湿度より高湿度の状態であったことを意味しており、何らかのルートでの水分の浸透があったものと推定される。

a.硝酸ナトリウム



b.硫酸ナトリウム

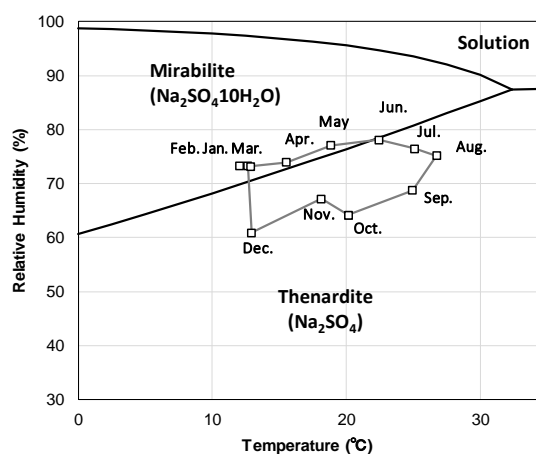


図4.9 硝酸ナトリウムの相図と第2コーニスの温度・相対湿度

4-4. 含水率の測定および熱画像調査による壁体の水分性状の把握

以下では壁体の水分性状の把握を目的に第2コーニス内壁の含水率測定と熱画像カメラによる調査の概要と結果を示す。

4-4-1. 測定概要

第2コーニス内壁の含水率測定を2011年9月、2012年9月、2013年9月、2014年12月、2015年6月、2018年12月に実施した。なお筆者は2013年9月の調査から参加しており、2011年9月の測定結果は小椋らの測定結果を引用した⁴⁻²⁾。測定にはTDR水分計^{注1)}を用い、壁面下部の絵が描かれていない漆喰面に接触型センサーを押し当てて行った。写真4.1に測定の様子、図4.10に含水率測定時の第2コーニスの壁面位置の参照番号を示す。この番号は第2コーニスの手すりに貼付されているものであり、南西側から反時計回りに1刻みで番号が割り振られている。図中の小数点は番号の中間の位置を示している。

1回目の測定時と2回目以降の測定時に、第2コーニスの手すりに図4.10に示す位置番号を割り当て、それを目安にほぼ同じ位置で測定を行った。測定には校正済みの含水率センサーを使用し、前回の測定からの大きな値の変化が見られた場所で数回測定を行い、値の再現性を確認した。



写真 4.1 TDR 含水率計と位置番号

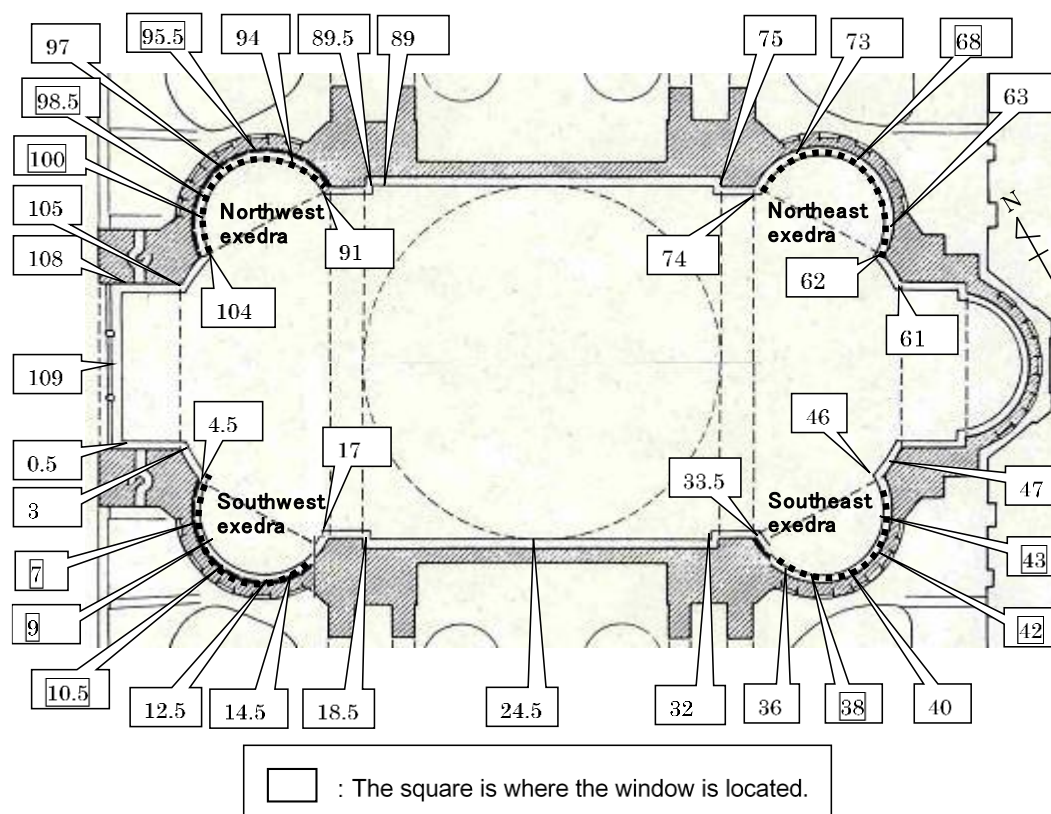


図 4.10 第2 コーニスの位置番号^[4-1]

4-4-2. 含水率の水平分布

2011年9月、2013年9月、2015年6月、2018年12月に測定した含水率を図4.11に示す。2011年と2013年の測定時には北西(NW)エクセドラ、南西(SW)エクセドラを含む西側の壁の外装が撤去されていたが、北東(NW)エクセドラ、南東(SW)エクセドラを含む東側の壁については測定実施期間中に壁の構成に変化はない。

含水率は、エクセドラと呼ばれる半円状の壁の方が高い傾向にあり、各方向のエクセドラでは20Vol%を超える高い含水率が確認された。こうした高含水状態が硫酸ナトリウム塩の消失と再析出のサイクルに影響した可能性が高い。2011年から2018年の間で上記の基本的な傾向は変わらないものの含水率が高い場所の一部(例えば南西エクセドラの15-17や北東エクセドラの65-67、71-73)では、5Vol%以上の含水率の上昇がみられた。

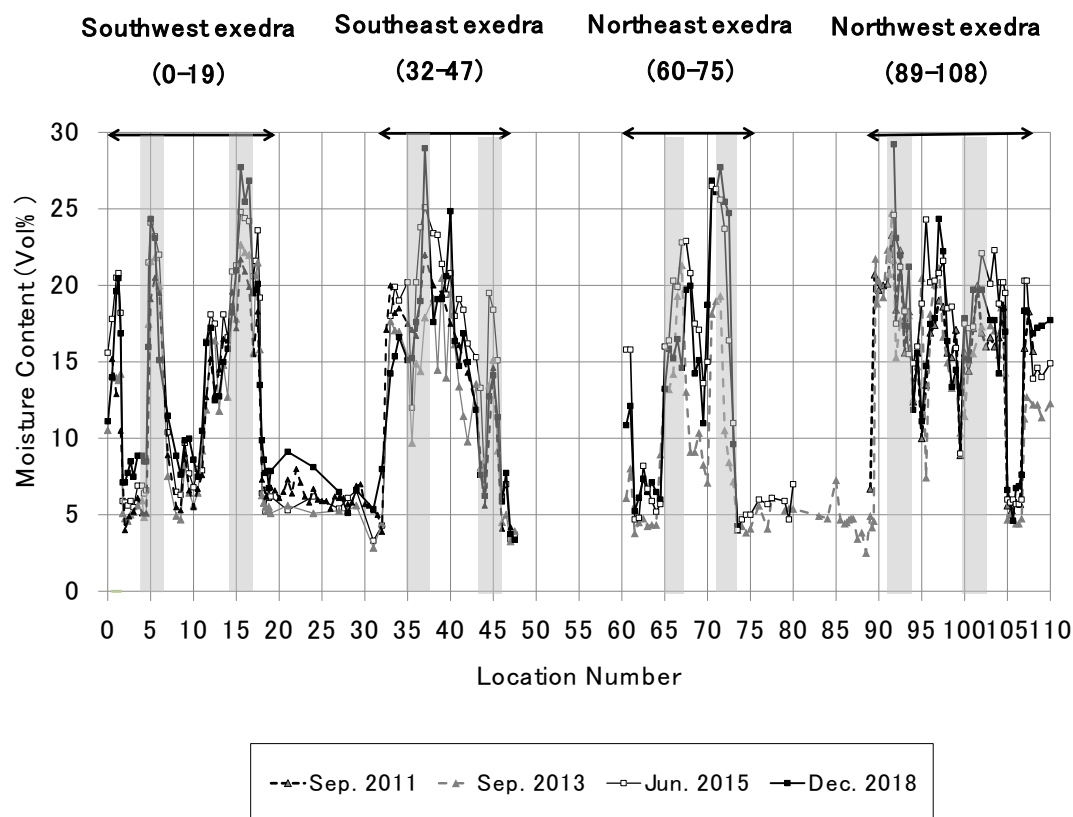


図 4.11 第2コーニスの含水率分布(網掛け部分は隅角部を意味する)

表 4.1 に、エクセドラ全体の平均含水率 (a.全体)、外形が角となっている箇所 (b.角)、角以外の箇所 (c.角以外) に分けて平均の含水率を示した。エクセドラ全体の平均含水率は、すべての測定年において北西エクセドラが最も高かった。最も低かったのは 2013 年 9 月の北東エクセドラ、それ以外の年は南西エクセドラであった。また最後に測定を行った 2018 年 12 月には西側外壁の外装材の再被覆工事が完了して 4 年以上が経過しているが、その時点で含水率が低下する様子は見られない。南西エクセドラと北東エクセドラについては、b.隅角部の含水率が他の部分 (c.隅角を除く) に比べて明確に高い。また 2014 年以降、北東エクセドラ全体の平均含水率が上昇した原因は、b.隅角部の含水率が上昇したことが主な原因であることが分かる。一方、北西エクセドラや南東エクセドラでは、隅角部とそれ以外の部分との含水率の差は比較的小さい。以上の結果から外装の施工状態が同じでも方位によって高含水率の場所の分布に違いが見られることが分かる。

表 4.1 各エクセドラの平均含水率の詳細 (Vol %)

Location		Average moisture content (Vol%)						
		Location number	Sep. 2011	Sep. 2012	Sep. 2013	Dec. 2014	Jun. 2015	Dec. 2018
Southwest exedra	a. entire	0-19	11.8	15.33	11.5	17.36	13.6	13.6
	b. corner	4-6, 14-16	16.8	9.75	16.3	10.44	18.7	17.7
	c. except corner	0-3, 7-13, 17-19	11.0	11.30	10.0	12.45	11.7	11.7
Southeast exedra	a. entire	32-47	14.7	9.98	12.6	13.55	14.3	14.3
	b. corner	35-37, 44-46	14.5	11.92	11.7	14.77	16.2	13.6
	c. except corner	32-34, 38-43, 47	14.8	11.18	13.0	14.27	14.8	14.8
Northeast exedra	a. entire	60-75	-	12.15	9.6	16.49	15.1	14.3
	b. corner	65-67, 71-73	-	6.05	13.6	9.51	20.5	19.6
	c. except corner	60-64, 68-70, 74-75	-	8.63	7.7	12.10	12.0	11.2
Northwest exedra	a. entire	89-108	15.5	16.62	14.4	15.68	16.9	16.0
	b. corner	92-94, 100-102	16.9	13.90	15.7	14.34	17.8	18.4
	c. except corner	89-91, 95-99, 103-108	14.8	14.55	15.2	14.76	16.5	14.9

4-4-3. 熱画像による壁体の濡れおよび浮きの調査

熱画像は測定表面の放射率の差が小さければ面的な温度分布を知る上で有効な測定手法である^{注4-2)}。壁表面の濡れている部位、あるいは含水率が高い部位では水分蒸発により温度が低くなるため、熱画像で明確に温度が低い部位は含水率が高くなっている可能性が考えられる。低温部が、水分蒸発に由来するか否かの判断は、熱画像を撮影した時の室内外の温湿度の測定記録と照らし合わせ比較した上で行った。ここでは2012年9月、2013年9月、2014年5月に熱画像の撮影を行った結果について検討を行う。図4.12～4.16に赤外線サーモグラフィを用いて撮影した北西部、北東部、南東部のエクセドラとその上部と南西部のエクセドラ上部の可視画像と熱画像を示す。各図の破線の枠は同一の壁体構成で明確に低温になっている箇所を示している。また図4.17の破線の枠は図4.12～4.16で低温部が確認された箇所を示している。図4.12、4.13、4.15の下部の破線の枠は、20%前後の高含水率が計測され内装の剥落や塩の析出といった顕著な劣化も確認された部位であり、熱画像の低温部と劣化対応が見られる。図4.12、4.13、4.15の上部の破線の枠で示した低温部は含水率の測定が困難な上部であるが、ここにおける低温部位も同様に高含水率である可能性が高いと考えられる。なお、図4.12の北西部の上の破線枠の周辺で2014年5月に実際に内装の剥落が生じたことや、図4.13で示す北東部の下の破線部(位置番号71～72)は図4.14の低温部にあたり、この部分では2013年の含水率測定で5ポイント以上の上昇が見られ(図4.11)、かつ床に粉状化した漆喰が堆積していることから、これらの部位の水分蒸発が劣化進行に影響を与えていると考えられ、今後さらなる劣化の進行が憂慮される。

また図4.17に示すように図4.12～図4.16で低温部が確認された箇所は、南北大アーチの脇の部分にあたる構造上対象な位置に集中していることが分かる。

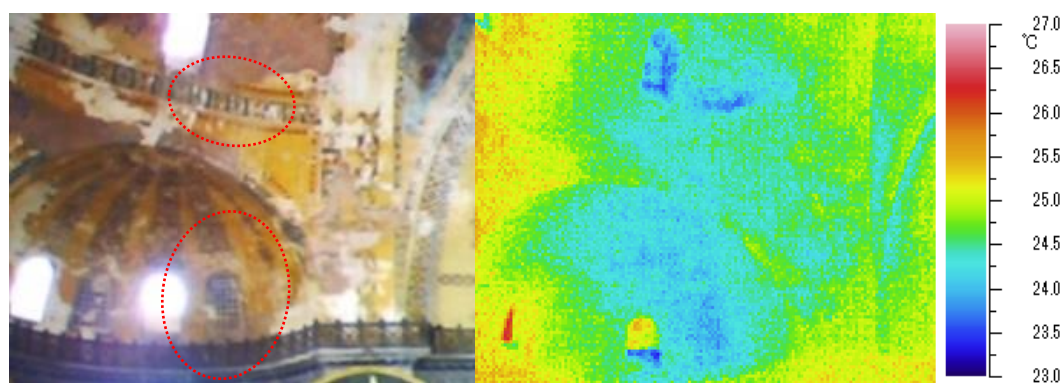


図4.12 北西エクセドラ 左：可視画像、右：熱画像

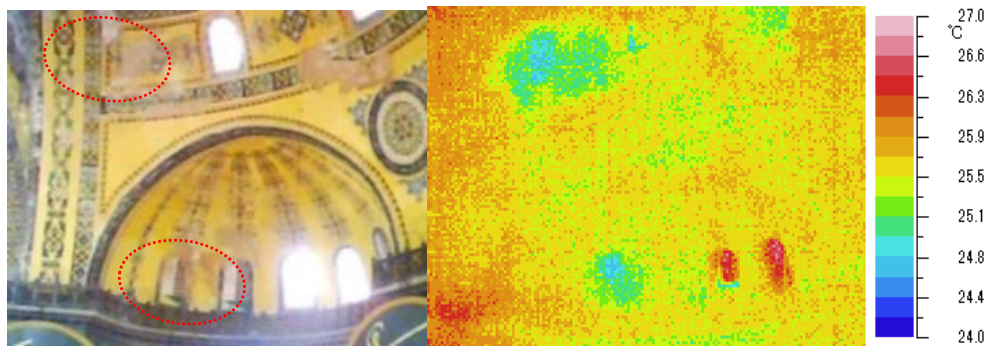


図 4.13 北東エクセドラ 左:可視画像、右:熱画像

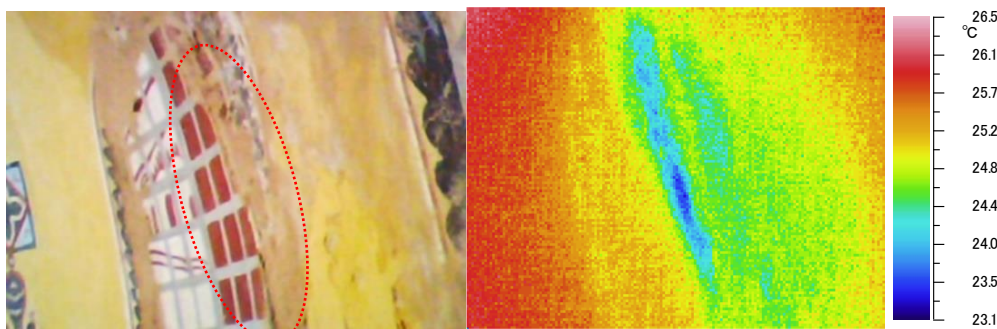


図 4.14 第二コーニス北東 (位置番号 71) の可視画像 (左) と熱画像 (右)

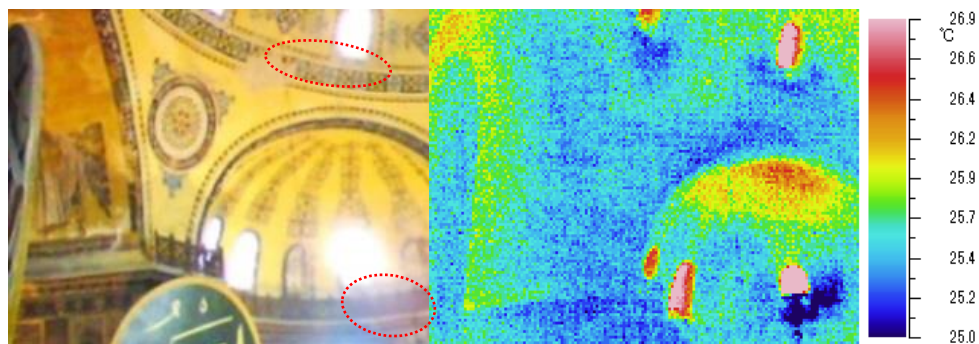


図 4.15 南東エクセドラ 左:可視画像、右:熱画像

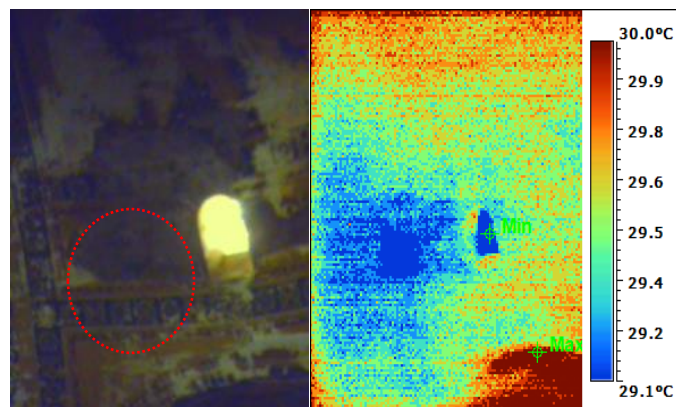


図 4.16 南西エクセドラ上部の窓近傍 左:可視画像、右:熱画像

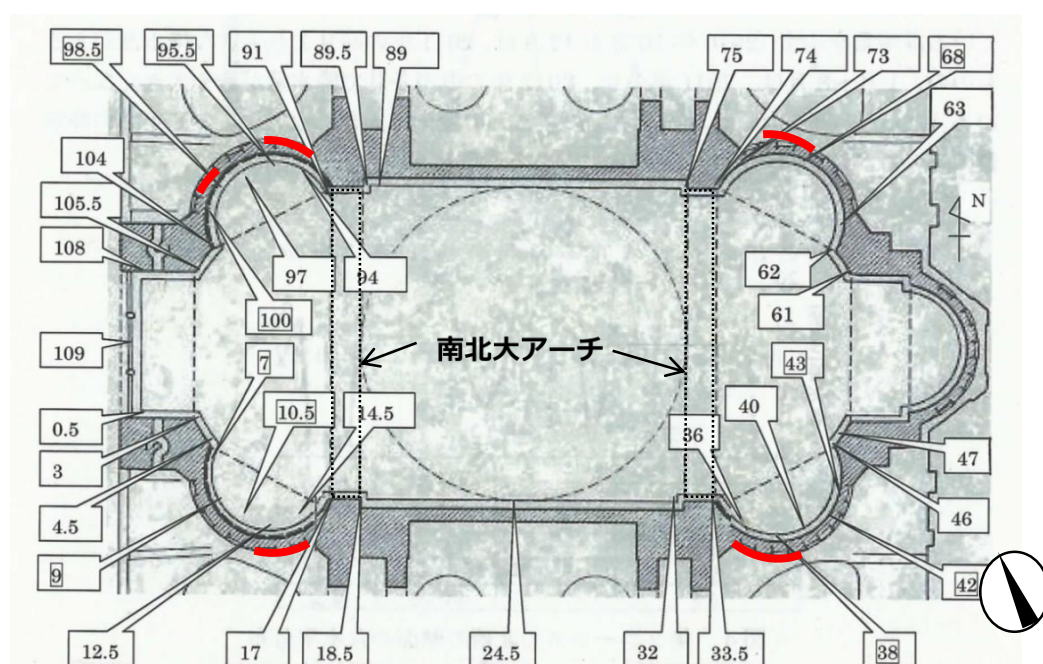


図 4.17 熱画像で内壁の低温部が確認された箇所

4-5. 第2コーニスの含水率と内壁の劣化状態の比較

4-5-1. 室内側表面の劣化状態

4-5-1-1. 北西エクセドラ

北西エクセドラはエクセドラ部の中では最も劣化が顕著な箇所である。その壁体の状態に関して西側から順に述べる。

写真 4.5 は含水率約 5 パーセントの低含水率の箇所、写真 4.6 は含水率 20%にあたる箇所である。写真 4.5 の箇所ではペイントの退色は見られるがペイントの剥離は軽微である。一方、写真 4.6 の位置番号 104~105.5 の高含水率の箇所では塩の析出は見られないもののペイント層の剥離が多く見られる。写真 4.7~写真 4.10 は含水率 15%~20%にあたる位置番号 102~104 の写真であり、オリジナルの壁面が残る箇所と言われている。これらの箇所ではペイントの剥離や漆喰の剥落が多く見られる。またペイントや漆喰が剥落した部分の表面では硫酸ナトリウム塩の析出、漆喰の剥落といった劣化が確認されており、壁体内部で塩が析出することが上記の劣化を生じさせている可能性が高い。

写真 4.10、4.11 は含水率 15%~20%の位置番号 93~96 の箇所であり、この場所は複数回にわたって修復が施された場所であり、かねてから繰り返し劣化を生じている箇所といえる³⁻¹⁾。この部分は北西エクセドラの中でも特に劣化が顕著な箇所に相当し、壁体下部では中間モルタルの剥離に伴い躯体が露出している箇所も確認されている。また写真 4.13 に示すように、最も新しい時期に施された修復④(赤色モルタル)がすでに隆起している様子が見られる。写真 4.12 は含水率 15~25 パーセントを記録した位置番号 91~92 にあたる箇所であり、この部分もオリジナルの壁材が残る箇所である。この部分に関しては硝酸ナトリ

第1部: 歴史的組積造建築における塩類風化の実態と対策

第4章 大聖堂の空間の温湿度環境および壁体の水分性状の測定による塩析出による劣化要因の検討

ウム塩の析出が確認されておりペイントの剥離が確認されている。



写真 4.5 位置番号 105.5~107



写真 4.6 位置番号 104 から 105.5



写真 4.7 位置番号 102 ~104



写真 4.8 位置番号 103



写真 4.9 位置番号 102



写真 4.10 位置番号 95~96
壁体下部



写真 4.11 位置番号 93~94
壁体下部



写真 4.12 位置番号 91

4-5-1-2. 北東エクセドラ

第2コーニス北東エクセドラの内壁の劣化状態を示す。先ほどの、北西エクセドラと比較すると、比較状態は良く劣化は局所的に生じている。

第2コーニス北東エクセドラ(半ドーム部分)の劣化状況の分布を図4.18に示す。なお、同図の右手側が位置番号61にあたる。北東部では塩の析出、漆喰の剥離、中間モルタルが剥離し躯体が露出するような箇所が確認された。写真4.13に示すように、2013年9月の測定で含水率の上昇がみられた位置番号70~71.5は劣化が特に顕著な箇所であり、表面の漆喰、中間モルタルの剥離や塩の析出といった劣化が確認された。また、2012年、2013年ともに高い含水率が測定された位置番号66、67周辺では塩の析出や激しい壁体の損傷見られている。図4.18に示すようにこれらの劣化は主に壁体の下部で多く見られている。一方、位置番号68~70は含水率の値は低かったものの、塩の析出が観察された。

また写真4.14に示すように、窓周辺では塩の析出が顕著である。この部分の劣化が多く見られる理由としては窓と壁との結合部に隙間が生じていることや窓周辺は壁厚が薄く外壁面から浸透した雨水の影響を受けやすいことなどが、可能性として挙げられる。写真4.15、16に示すように、中間モルタルの剥離により躯体の露出している箇所は主に壁体の下部で見られる。この箇所の含水率は低く劣化状態と含水率の対応関係は見られない。この理由としては、この部分の劣化に影響する水みちが現在は塞がれて状況が改善されている可能性や、劣化箇所より含水率の測定位置が高かったためであると考えられる。

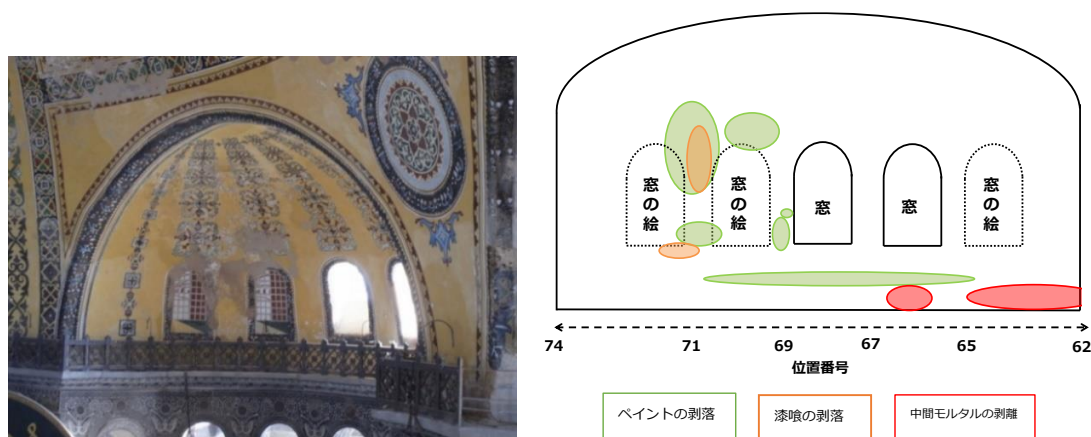


図4.18 第2コーニス北東エクセドラの内壁の劣化状態



写真 4.13 位置番号 72



写真 4.14 位置番号 61~69



写真 4.15 位置番号 66 での躯体の露出



写真 4.16 位置番号 62 の躯体の露出

4-5-1-3. 南東エクセドラ

写真 4.17 は南東エクセドラで最も高い約 20%の含水率が確認された位置番号 36 から 38 の劣化状態を示している。この部分では位置番号 36 の窓(左図、波線部)を中心に塩の先出や壁面の砂状化といった顕著な劣化が見られる。また後述の通り、現地調査においてこの窓周辺で藻類の植被が確認された。



写真 4.17 位置番号 36 から 38

4-5-1-4. 南西エクセドラ

写真4.18、19に南西エクセドラの内壁の状態を示す。南西エクセドラは近年では北西エクセドラと同じ外壁の変遷をたどっているが、北西と比較すると全体的に状態は良好である。写真4.18は20%近い高含水率が確認された位置番号17の周辺であり、ここではペイントの剥離が確認されている。写真4.19は含水率の低い位置番号8~10であるが、この部分では内壁の劣化はほとんど見られない。写真4.20は20%近い高含水率が確認された位置番号5の周辺である。この部分が南西エクセドラで最も劣化激しい箇所であり波線で示した箇所では塩が析出し、壁面が一部砂状化している。



写真 4.18 位置番号 17

写真 4.19 位置番号 8~10



写真 4.20 位置番号 5

4-5-2. 内壁の劣化状態と壁体の含水率の関係

4-5-1 に示した内装の劣化状態の観察から、壁体の劣化度は図 4.20 に示す 4 種類に分類できる。ここで健全な状態を劣化度 1 として、剥離の程度から劣化度を 1-4 (1:健全な状態、2:ペイントの剥離、2.5:表面の砂状化、3:漆喰の剥落、4:中間モルタルの剥落) で場合分けし内装の劣化状態傾向を整理した。図 4.21 に第 2 コーニスの内装の劣化度の分布を示す。特に北西エクセドラと南東エクセドラにおいては漆喰の剥落を伴うような重大な劣化が広範囲で生じていることが見て取れる。また図 4.22 に劣化度と含水率の関係を図次した。図 4.22 より、北西エクセドラと南東エクセドラについては含水率と劣化の深刻度に概ね対応関係があることが分かる。南西エクセドラについては生じている劣化はペイントの剥離 (劣化度:2) や砂状化 (劣化度:2.5) といった比較的軽微なものであるが、これら

の劣化が生じる場所と高含水率の場所とは概ねの対応がみられる。北東エクセドラでは、位置番号62-64において壁体の下部で中間モルタルの剥離が生じて躯体が一部露出している箇所が存在するが、含水率は6~8Vol%と低く、劣化の深刻度と含水率の対応関係は見られない。この理由としては、劣化の要因となった水みちとなる経路が既に塞がれている可能性や塩類風化以外の物理的な要因によって壁体が劣化した可能性が考えられる。以上の結果をまとめると、劣化状態と含水率は必ずしも相関関係があるわけではないが、少なくとも15Vol%を超えるような高含水率の箇所は、劣化の深刻度にばらつきはあるものの何らかの劣化が生じており、これらの場所では現在比較的劣化の深刻度が低い場合でも今後劣化が進行する可能性が高いと推測される。

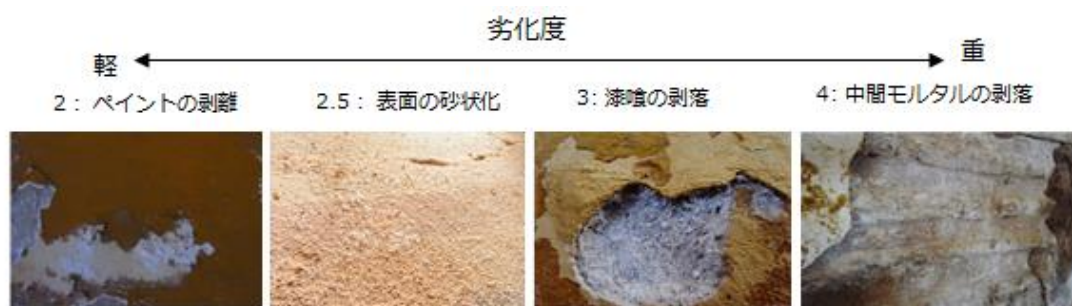


図 4.20 第2コーニスで見られる内装の劣化状態の分類

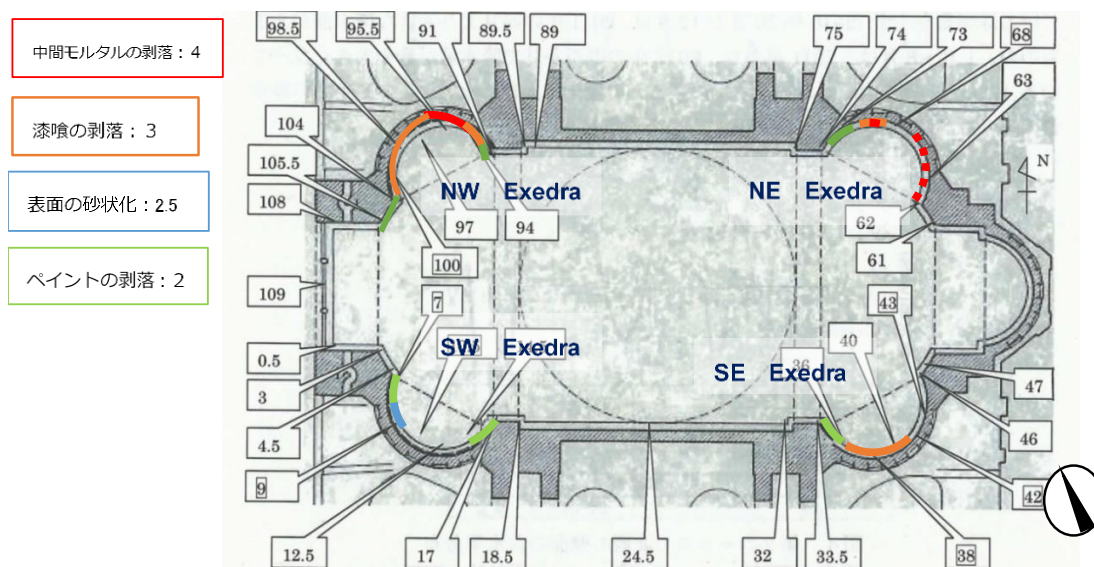


図 4.21 第2コーニスのエクセドラの劣化状態の分布^[4-1]

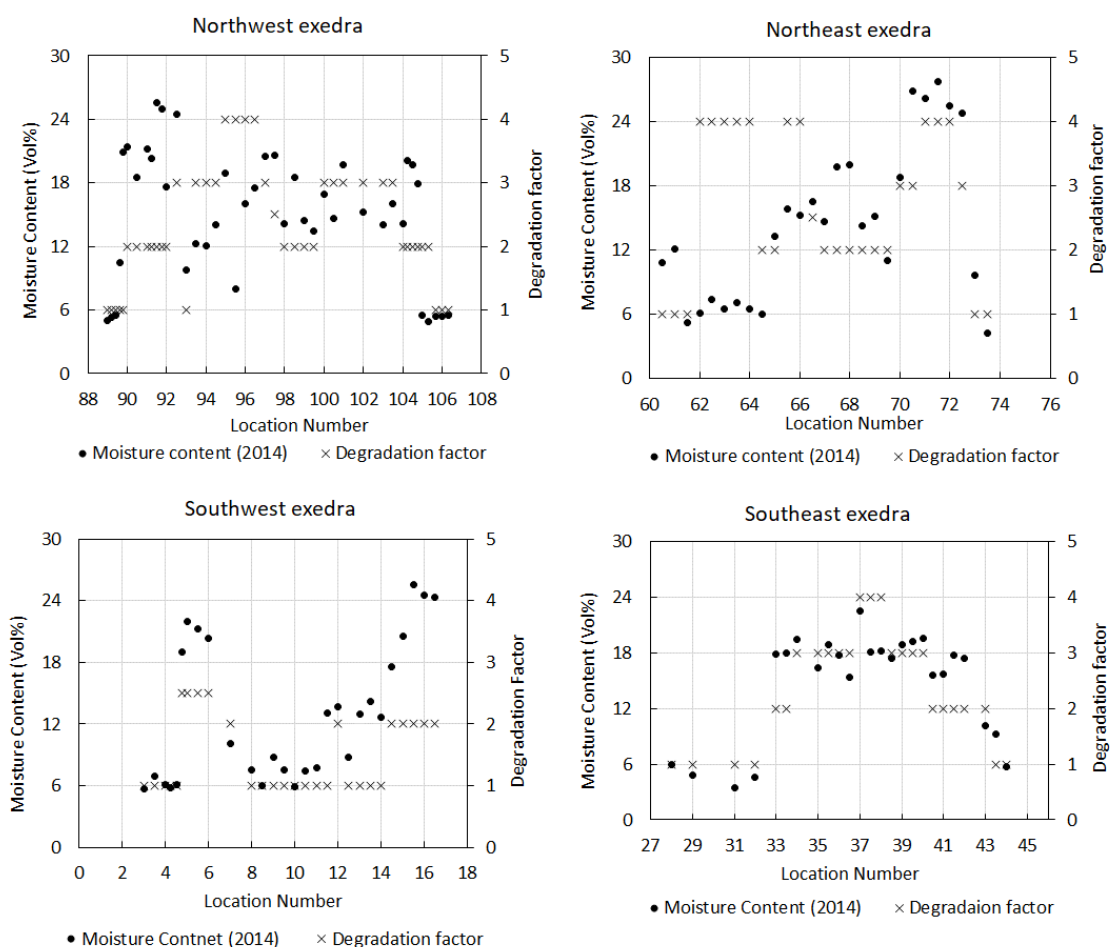


図 4.22 含水率と劣化度の関係

4-6. 屋根の内部の水分ポテンシャル測定による屋根の隙間からの水分浸透の影響の検討

ここまでの検討から、塩析出による劣化において特に漆喰層や中間モルタルの剥離が生じている場所については、壁体の含水状態と劣化状態に相関がみられると言える。水分の供給を断つことが第1の劣化抑制策と言えるが、対象となる第2コーニスは地上から30メートルの高さであることから地下水の毛管上昇の影響は無視できると考えられ、壁体の含水率の上昇要因としては屋根の隙間や外壁等からの雨水の浸透が予想される。外壁等の浸透の影響は第7章から詳細に検討を行うが、ここでは、屋根の隙間からの水分浸透の可能性について屋根内の水分状態を水分ポテンシャルセンサーで測定し検討した。

4-6-1. 測定概要

大聖堂の屋根はレンガの組積造の構造体の上に砂が敷き詰め、その上を鉛で覆う構造になっている。そこでエクセドラ部での水分蓄積量の変動の把握を目的として屋根内の砂部分に水分ポテンシャルと温度が測定可能なセンサーを設置し測定を実施した。

ポテンシャルセンサーは北西エクセドラ付近の雨水の流下経路と推測される箇所に設置

した。図 4.23 に水分ポテンシャルセンサーの設置位置を示す。

写真 4.21 に屋根の施工状態と内部の砂の様子を示す。北西部は 2013 年に鉛の吹き替えを行った箇所にあたるため、大聖堂の中でも屋根の状態が比較的良い場所である。鉛屋根の重なりは 30 cm 程度であり、敷き詰められた砂の厚みは 10cm 程度である。なおセンサー設置のために鉛屋根を剥がした際に目視で観察した砂の状態は見た目には乾いた状態であった。

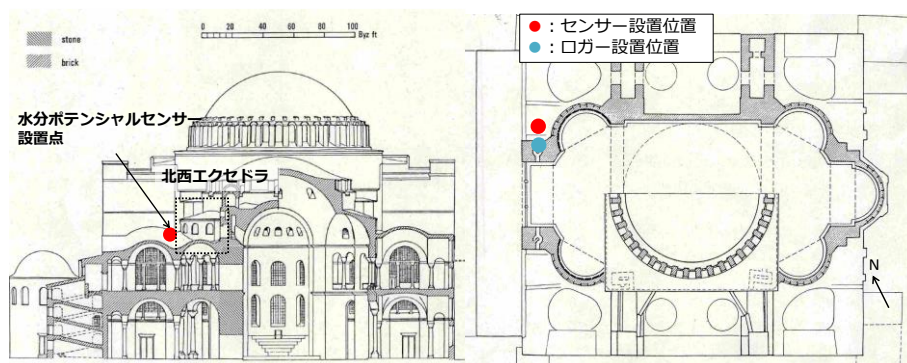


図 4.23 水分ポテンシャルセンサー設置点(左：立面図^[4-1]、右：第 2 コーニス平面図^[4-1])



写真 4.21 センサー設置箇所の屋根の施工状態と内部の砂の様子

4-6-2. 測定結果

図 4.24 に 2015 年 2 月 1 日から 2015 年 12 月 10 日までの屋根の内部の砂の温度と水分ポテンシャルの測定値と大聖堂の南東屋外の気象観測装置で測定された 10 分間の積算降雨量を示す。水分ポテンシャルの年間の変動幅はおおよそ -800~-300 k Pa の間であり、年間の変動は小さく、年間を通じて高温な状態となっている。温度が上昇すると水分ポテンシャルは連動して低くなるものであるが、温度が 8 月の頭に最大を迎えるのに対し、水分ポテンシャルは 5 月ごろ低くなっており温度変化との対応が見られない。

図 4.25 に月当たりの降水時間の長い 2 月の砂の温度と水分ポテンシャルと 10 分間の積算降雨量を示す。図より、降雨直後に明確なポテンシャルの上昇は見られないことが分かる。このことからセンサー設置点付近の鉛屋根の重なり部の隙間からの雨水の侵入の可能

性は低いと考えられ、ポテンシャルの年変動が温度の変動とずれる理由としてはセンサー設置点から離れた部分の屋根の重なり部から侵入した雨水や鉛直壁面に浸透した雨水が時間をかけて拡散していくことによる影響の可能性が考えられる。

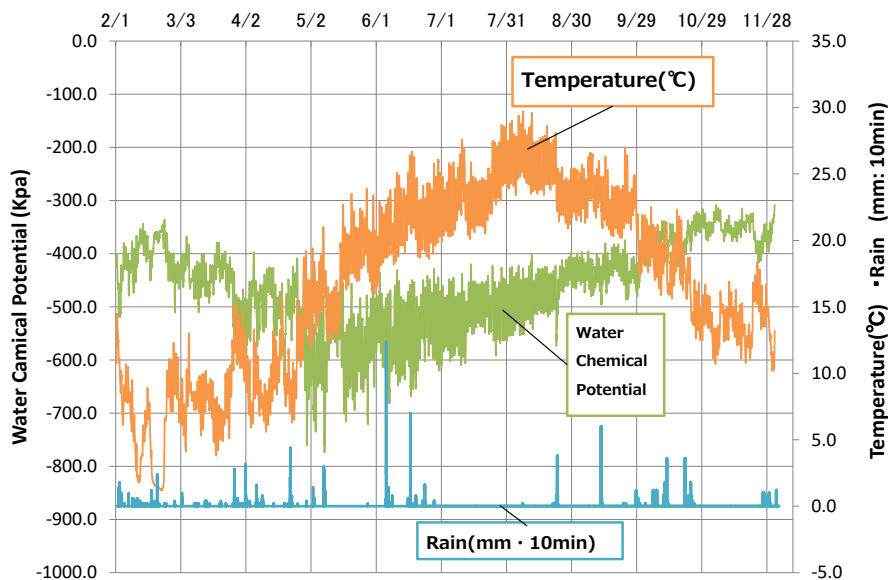


図 4.24 北西屋根内の砂の温度と水分ポテンシャルと 10 分間積算降水量
(2015 年 2 月 1 日から 2015 年 12 月 10 日)

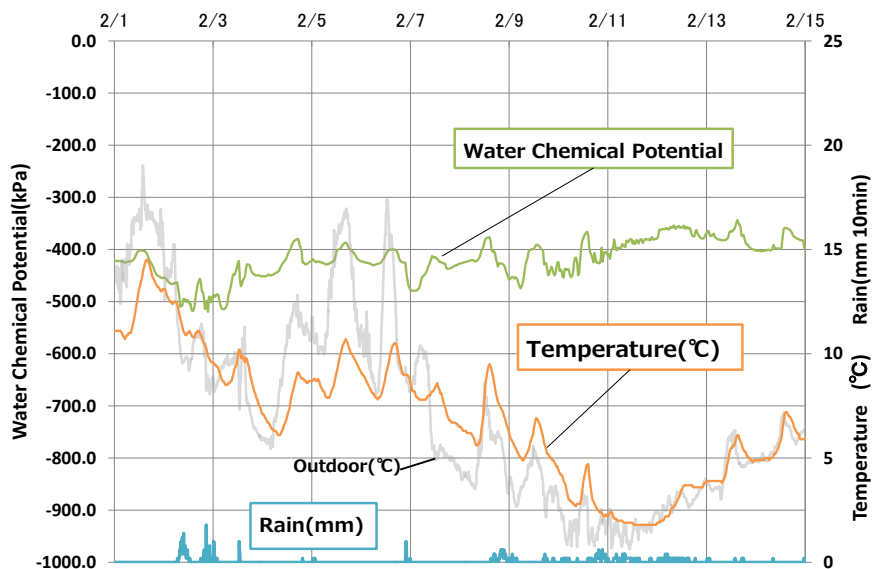


図 4.25 2 月の北西屋根内の砂の温度と水分ポテンシャルと 10 分間積算降水量
(2015 年 2 月 1 日から 2015 年 2 月 15 日)

4-7. 屋外側の壁体の劣化状況

最後に屋外側の壁体の劣化状態から壁体の含水率上昇に影響を与えていると考えられる水みちの存在を検討する。

写真4.22、写真4.23に外装を除去していた時期の第2コーニス北西の外壁の様子を示す。外壁では蘚苔類や高等植物の植被があり、目地モルタルとレンガの剥落が確認された。植被による弊害としては蘚苔類による保水性が高まることのほか、高等植物は根の伸長により外壁材料の物理的破壊による壁の亀裂をつくり水みちを形成することがあり、劣化の進行が懸念される。写真4.22は位置番号91にあたる箇所であるが破線部(白)では庇が欠損し鉛屋根と外壁の間に隙間ができており、この部分からの雨水の侵入が危惧される。また植被や壁面の劣化が見られる箇所は雨水の流下経路と対応している。矢印は外壁の劣化状態から推測される雨水流下経路を示しており、この流下経路はちょうど熱画像撮影で低温部が確認された位置番号91~95.5(図4.12)にあたる。写真4.23に示す北西エクセドラ(位置番号98)の外壁面は比較的状態が良いが、窓の下部分ではレンガ、目地モルタルの崩れが確認されており、こうした劣化箇所から雨水が侵入しやすいと考えられる。写真4.24に示す北西エクセドラ(位置番号102)も20%近い高含水率となる箇所であるが、蘚苔類の植被が確認されており、雨水の流下経路であると推測される。また写真の赤色線の部分では高等植物の植被が確認されている。写真4.25は外装再被覆後の2014年12月に撮影したものであるが、このとき既に写真4.22と同様の場所で雨水の流下跡が要因と思われる外壁の汚れが確認された。今後この部分で外壁面の劣化が進行する可能性があるので注視する必要がある。写真4.26、4.27に南西エクセドラの様子を示す。南西エクセドラも北西エクセドラと同様に2008年に外装が除去され、2013年に再被覆されたが、南西エクセドラも同様にエクセドラの隅角部で蘚苔類の植被が確認され、外装再被覆後も水の流下跡が確認された。また塩の析出は堂内で確認されることがほとんどであるが、2011年の2月には南西エクセドラの水みちになっていると考えられる蘚苔類が生育している箇所の周辺で塩の析出が確認された。2013年以降は外装の再被覆が行われたため単純な比較ができないが、2011年9月(写真4.26)では塩が消失していること、それ以降の2012年9月、2013年9月、2014年12月、2015年6月でも塩の析出は確認されなかった。雨水は塩分の供給とともに外壁に付着した塩類の洗い流しも生じさせるため、どちらの影響がより顕著に作用しているか定かではないが、この結果は屋外側の水分浸透が塩の析出を誘発させる可能性があることを示唆している。

第1部: 歴史的組積造建築における塩類風化の実態と対策

第4章 大聖堂の空間の温湿度環境および壁体の水分性状の測定による塩析出による劣化要因の検討



写真 4.22 北西エクセドラ(位置番号 91) 外装除去後：2012年9月



写真 4.23 北西エクセドラ
(位置番号 98)



写真 4.24 北西エクセドラ
(位置番号 102)



写真 4.25 外装材被覆後の北西エクセドラ(外装再被覆後：2014年12月)



写真 4.26 南西エクセドラ

(左：外装除去時 2011 年 9 月、右：外装再被覆後 2014 年 12 月)



写真 4.27 南西エクセドラ 2011 年 2 月

図 4.26 に第 2 コーニスの外壁の劣化箇所(雨水の流下箇所)の分布を示す。南東エクセドラ、北東エクセドラに関しても写真 4.28、写真 4.29 に示すように、北西部の上記の位置と構造的に対称な北東、南東部の部位において内壁で低温部が確認された箇所で蘚苔類や高等植物の植被や亀裂などの雨水の流下跡や壁体の劣化が観察された。

図 4.27 に屋外での外装の植被の状況と内装の劣化度の比較を示す。外装の植被が確認された箇所は軒並み劣化度 3 : 漆喰の剥落以上の重篤な劣化が生じている箇所に相当する。ここで興味深いのは、図 4.22 に示す室内側の含水率計測の結果と劣化度の比較で対応関係が見られなかった位置番号 63-66 においても屋外側で植被が発生している(写真 4.29(左)の左端)点である。この結果から外壁の植被が発生している箇所の室内側に対応する箇所では劣化が発生しやすいと言え、外壁での雨水の流下および植被の状況が劣化に影響している可能性が高い。

第1部: 歴史的組積造建築における塩類風化の実態と対策

第4章 大聖堂の空間の温湿度環境および壁体の水分性状の測定による塩析出による劣化要因の検討



写真 4.28 南東エクセドラ 位置番号 37 付近(左: 上部、右: 下部)



写真 4.29 北東エクセドラ(左: 全景、右: 位置番号 71、72 周辺)

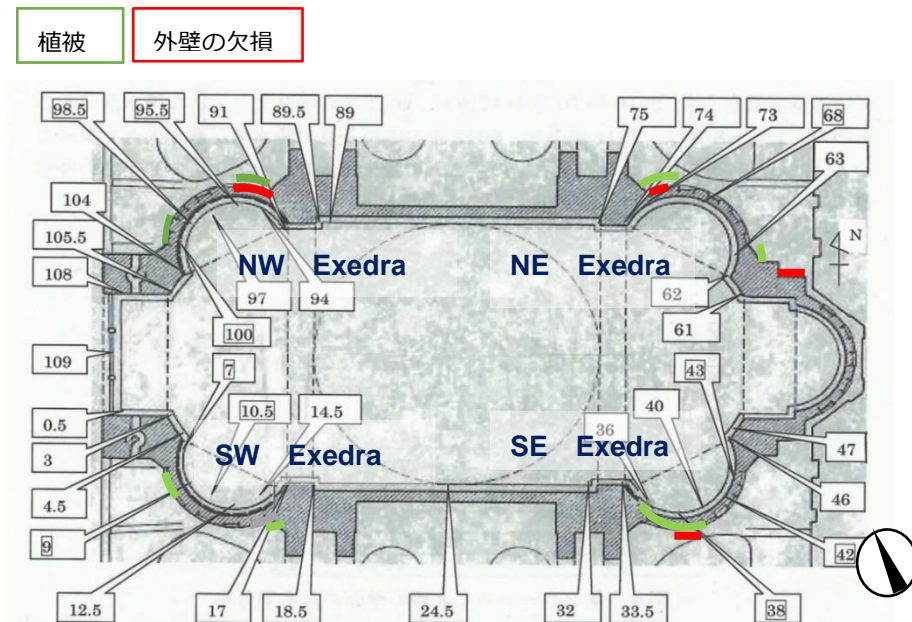


図 4.26 第2コーニスの外壁の劣化箇所(雨水の流下箇所)の分布

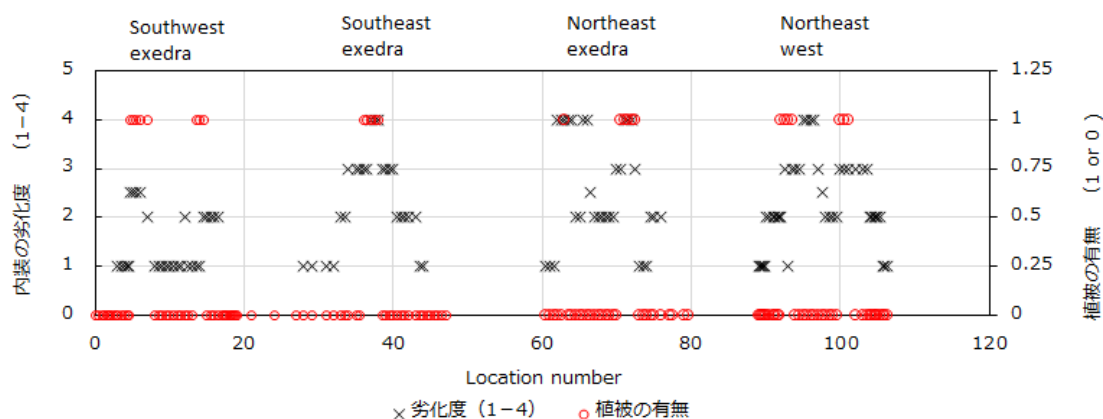


図 6.27 内装の劣化度と外装の植被の状況の比較

4-8. まとめ

堂内の温湿度環境および壁体の含水状態から、第3章で劣化への関与が確認された硝酸ナトリウム塩と硫酸ナトリウム塩による劣化が生じている要因について検討を行った。堂内の温湿度の測定と上記2種類の塩類の特性との比較により以下の結論を得た。

- 1) 堂内の身廊部の温湿度の分布は小さく温湿度環境の差が場所による劣化状態の差に影響を及ぼす可能性は小さいことが確認された。
- 2) 硝酸ナトリウム塩の析出と消失が生じた時期は、堂内の相対湿度の変化により析出と潮解が生じる時期と相関がみられた。一方、硫酸ナトリウム塩については、壁体が空間の温湿度より湿潤な状態にならない限り第3章で示したような塩の消失と再析出は生じ得ないことが確認された。従って、硫酸ナトリウム塩の析出箇所については壁体への水分の供給があると想定され、水分の経路の特定とその対策が必要である考えられる。

壁体の水分状態の把握のための含水率の測定と内外の劣化状態の比較を行い、以下の結果を得た。

- 3) 第2コーニスでは、エクセドラ部において、含水率が高く、硫酸ナトリウム塩の析出の要因となるよう湿潤な状態に保たれていることが分かった。
- 4) 含水率が高い箇所は概ね塩の析出によりペイントや内装材の剥離などの劣化が生じている箇所と対応する。北西エクセドラと南東エクセドラが広範囲に高含水率の箇所があるのに対し、南西エクセドラと北東エクセドラは隅角部で局所的に高くなる傾向がみられた。

以上の結果から各エクセドラの隅角部は上部構造からの雨水の流下が集中する箇所に相当し、この部分での水分の浸透が室内側表面での内装材の剥離に影響を与えている可能性が高いと推測した。ただし、外装材の種類や変遷が同じ北西エクセドラと南西エクセドラで

あっても、高含水率となる範囲や劣化状態に差が見られたことについては、外壁を流下する雨水の浸透の影響だけでは説明がつかず、方位による日射や降雨といった環境条件の違いや壁体構成の影響も含めて検討が必要である。これについては、第5章から第7章において、エクセドラ壁体への水分の浸透と蓄積が再現可能な数値解析モデルを構築し、検討を行う。

注4-1) TDR(Time-Domain- reflectometry)法は水分を含むことによる誘電率の変化から体積含水率測定する方法である。本研究では測定範囲が表面から3~5cmである接触式のプローブを用いた。

注4-2) 測定表面の放射率の違いに加え、測定部位の壁厚の違いや平面か隅角部の違い、浮きや剥離による温度分布も生じるため測定結果の分析は測定表面に接する空間の温湿度を参照しながら慎重に判断すべきである。

注4-3) 検討している熱画像は、壁厚の違いが少ない平面であり、5月と9月の日中に撮影しており、測定表面より空気温の方が高く、剥離が生じているとしたら他の部位より温度が高くなると考えられるが、その部位の温度が低いことから水分蒸発を原因としていると判断した。

参考文献

- 4-1) 佐々木淑美、吉田直人、小椋大輔、石崎武志、日高健一郎：ハギア・ソフィア大聖堂内壁の析出塩類の調査、保存科学、第51号、2012
- 4-2) 小椋大輔、石崎武志、小泉圭吾、佐々木淑美、日高健一郎、河田慧：ハギア・ソフィア大聖堂の屋内外環境と劣化状態(2) —熱画像・含水率分布調査およびレンガ造壁体の熱水分移動解析—、保存科学、No.52, pp.27-42, 2013年3月

図表出典

- [4-1] Rowland J. Mainstone : HAGIA SOPHIA Architecture, Structure and Liturgy of Justinian's Great Church、Thames&Hudson、1988 (reprinted 2006)

第 5 章 熱水分同時移動解析の基礎理論と解析方法

5-1. はじめに

本章では、第 7 章で行う熱水分同時移動解析の基礎理論を示す。ここでは温度と水分化学ポテンシャルを移動ポテンシャルとする松本の理論⁵⁻¹⁾を示し、本研究で用いる多孔質材料内の熱水分同時移動解析の基礎式を示す。

5-2. 基礎方程式

大聖堂の壁体構成材料はレンガやモルタルといった多孔質材料である。多孔質材料中の内部には、自由水、毛管水、吸着水、水蒸気のように様々な状態の水分が存在する。これらの水分の移動は潜熱の移動に伴う熱の輸送、気液相界面での相変化熱など、伝熱現象に影響を与える。また逆に水分は温度勾配によっても移動し、内部で起こる熱と水分の移動は相互に影響を及ぼす。この現象を記述する熱水分同時移動方程式に関する研究は多く行われているが、ここでは松本の非可逆過程の熱力学を用いて材料内での物質移動を考慮した式を用いる。この方程式では、熱・水分移動の駆動力として、温度、水分化学ポテンシャルを用いる⁵⁻¹⁾。

水分化学ポテンシャル μ は、非平衡熱力学における Gibbs の自由エネルギーに相当し、自由水を基準とした熱力学ポテンシャルであり、以下のように定義される。

$$\mu = R_v T \ln(p_v/p_{vs}) \quad (5-1)$$

R_v : 水蒸気の気体常数($R_v = R/M_v$) [Pam³/kgK]

R : 一般気体常数[Pam³/kmolK]、 M_v : 水蒸気の分子量[kg/kmol]

p_v : 水蒸気圧[Pa]、 p_{vs} : 飽和水蒸気圧[Pa]

連続する微小容積について熱および水分の収支式を立てる。ここで取り扱う多孔質材料としては以下の仮定をおく。

- 1) 多孔質材料内部の水分は液相と気相の 2 成分で保持され、固相 (氷) については取り扱わない。
- 2) 多孔質材料内部の局所的な水分は気・液相の間で常に平衡している。
- 3) 材料は均質性、等方性を有している。
- 4) 水分の吸放湿履歴は考慮しない。

熱収支式は式(5-2)で表される。この式はエンタルピー収支式をとることによって求まるが、水分の移動に伴う熱の移動と水分の相変化による発熱あるいは吸熱を考慮した式となっている。水分収支式は式(5-3)で示される。

$$\text{熱収支式: } c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot q - r\nabla \cdot J_{1w} \quad (5-2)$$

$$\text{水分収支式: } \rho_w \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right) \frac{\partial \mu}{\partial t} = -\nabla \cdot (J_{1w} + J_{2w}) \quad (5-3)$$

ここで、

$$\text{熱流} \quad q_s = -\lambda \nabla T \quad (5-4)$$

$$\text{水分流} \quad J_w = J_{1w} + J_{2w}$$

$$\text{蒸気流} \quad J_{1w} = -\lambda'_{\mu g} (\nabla \mu - ng) - \lambda'_{Tg} \nabla T \quad (5-5)$$

$$\text{液水流} \quad J_{2w} = -\lambda'_{\mu l} (\nabla \mu - ng) - \lambda'_{Tl} \nabla T \quad (5-6)$$

J_w :水分流 [kg/m²s]、 J_{1w} :蒸気流 [kg/m²s]、 J_{2w} :液水流 [kg/m²s]

ρ_w :水密度[kg/m³]、 ψ :容積基準含水率[m³/m³]、 μ :水分化学ポテンシャル[J/kg]

λ'_{μ} :水分化学ポテンシャル勾配水分伝導率[kg/ms(J/kg)]、 g :重力加速度[m/s²]

λ'_{T} :温度勾配水分伝導率[kg/msK]、 T :絶対温度[K]、 $c\rho$:材料の熱容量 [J/kgK]

λ :熱伝導率[J/msK]、 r :水分の気相から液相への相変化熱[J/kg]

λ'_{Tg} :温度勾配気相水分伝導率[kg/msK]

$\lambda'_{\mu g}$:水分化学ポテンシャル勾配気相水分伝導率[kg/ms(J/kg)]

λ'_{Tl} :温度勾配液相水分伝導率[kg/msK]

$\lambda'_{\mu l}$:水分化学ポテンシャル勾配液相水分伝導率[kg/ms(J/kg)]

なお、 n は鉛直下向きを正とする単位ベクトルである。

5-3. 壁体内外の表面における熱水分収支

壁体内外表面は第3種境界条件とする。

第3種境界条件とは、境界面において熱に関する場合は熱流の関係、水分に関する場合は水分流の関係を規定する境界条件である。壁体の内外表面における熱水分流も、温度、水分化学ポテンシャルを用いて以下の式で表される。屋外側の収支では日射、夜間放射、降雨の影響を考慮する。

屋外側表面の熱境界条件:

$$(\alpha_o + r\alpha'_T)(T_o - T_s) + r\alpha'_T(\mu_o - \mu_s) + q_{sol} + q_{noc} = -(\lambda + r\lambda'_{Tg})\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_s - r\lambda'_{\mu g}\left.\frac{\partial \mu}{\partial x}\right|_s \quad (5-7)$$

屋外側表面の水分境界条件:

$$\alpha'_\mu(\mu_o - \mu_s) + \alpha'_T(T_o - T_s) + J_s = -\lambda'_\mu\left.\frac{\partial \mu}{\partial x}\right|_s - \lambda'_T\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_s \quad (5-8)$$

室内側表面の熱境界条件:

$$(\alpha_o + r\alpha'_T)(T_s - T_r) + r\alpha'_T(\mu_s - \mu_r) = -(\lambda + r\lambda'_{Tg})\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_s - r\lambda'_{\mu g}\left.\frac{\partial \mu}{\partial x}\right|_s \quad (5-9)$$

室内側表面の水分境界条件:

$$\alpha'_\mu(\mu_s - \mu_r) + \alpha'_T(T_s - T_r) = -\lambda'_\mu\left.\frac{\partial \mu}{\partial x}\right|_s - \lambda'_T\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_s \quad (5-10)$$

α_o : 外気側総合熱伝達率 [W/(m² K)]

α'_T : 温度勾配に対する水分伝達率 [kg/(m² s · K)]

α'_μ : 水分化学ポテンシャル勾配に対する水分伝達率 [kg/(m² s · (J/kg))]

q_{sol} : 日射量 [W/m²]

q_{noc} : 夜間放射量 [W/m²]

J_s : 降雨量 (表面に垂直に流入する液水量) [kg/m²s]

5-4. 熱水分同時移動方程式の離散化

熱水分同時移動方程式を離散化した式を以下に示す。これは、材料内における熱と水分と塩の移動を表す式である。ここで、水平方向を x 軸 (水平右向きを正) とする。

a. 水分収支式

5.3 節で示した熱水分同時移動方程式の離散化と同様にすると、式(5-3)は以下の式で表せる。

$$\begin{aligned} \psi(x, t + \Delta t) = & \psi(x, t) \\ & + \frac{\Delta t}{\Delta x \cdot \rho_w} [J(x-1, t) - J(x, t)] \end{aligned} \quad (5-11)$$

ここで、

$$J(x, t) = \lambda'_{\mu_0} \frac{\mu_0(x, t) - \mu_0(x+1, t)}{\Delta_n x_{n+1}} + \lambda'_{\mu_c} \frac{\mu_c(x, t) - \mu_c(x+1, t)}{\Delta_n x_{n+1}} + \lambda'_T \frac{T(x, t) - T(x+1, t)}{\Delta_n x_{n+1}} \quad (5-12)$$

$$\Delta_n x_{n+1} = \frac{\Delta x_n + \Delta x_{n+1}}{2} \quad (5-13)$$

b. 熱収支式

5.3節で示した熱水分同時移動方程式の離散化と同様にすると、式(5-2)は以下の式で表せる。

$$\begin{aligned} T(x, t + \Delta t) = & T(x, t) \\ & + \frac{\Delta t}{\Delta x \cdot c\rho(x, t)} [q_x(x-1, t) - q_x(x, t)] \end{aligned} \quad (5-14)$$

$$\text{ここで、 } q(x, t) = r\lambda'_{\mu g} \frac{\mu(x, t) - \mu(x+1, t)}{\Delta_n x_{n+1}} + (\lambda + r\lambda'_{Tg}) \frac{T(x, t) - T(x+1, t)}{\Delta_n x_{n+1}} \quad (5-15)$$

5-5. 熱水分移動の差分化

数値計算方法は前進型有限差分法を用いる。2次元系の基礎方程式の差分化を示す。水分、熱収支式を2次元系で表すと(5-16)式、(5-17)式になる。これらを差分化すると、(5-18)式と(5-19)式になる。

a. 水分収支式

$$\begin{aligned} \rho_w \frac{\partial \psi}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda'_{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda'_T \frac{\partial T}{\partial x} \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial y} \left[\lambda'_{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial y} - g \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\lambda'_T \frac{\partial T}{\partial y} \right] \end{aligned} \quad (5-16)$$

b. 熱収支式

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(\lambda + r\lambda'_{Tg}) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[r\lambda'_{\mu g} \frac{\partial \mu}{\partial x} \right]$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y} \left[(\lambda + r\lambda'_{Tg}) \frac{\partial T}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[r\lambda'_{\mu g} \left(\frac{\partial \mu}{\partial y} - g \right) \right] \quad (5-17)$$

a. 水分収支式

$$\psi_{(x,y,t+\Delta t)} = \psi_{(x,y,t)} + \frac{\Delta t}{\Delta x \rho_w} (J_{x(x-1,y,t)} - J_{x(x,y,t)}) + \frac{\Delta t}{\Delta y \rho_w} (J_{y(x,y-1,t)} - J_{y(x,y,t)}) \quad (5-18)$$

b. 熱収支式

$$T_{(x,y,t+\Delta t)} = T_{(x,y,t)} + \frac{\Delta t}{\Delta x c \rho_{(x,y,t)}} (Q_{x(x-1,y,t)} - Q_{x(x,y,t)}) + \frac{\Delta t}{\Delta y c \rho_{(x,y,t)}} (Q_{y(x,y-1,t)} - Q_{y(x,y,t)}) \quad (5-19)$$

ここで、水分流は以下のようになる。

$$J_{x(x,y,t)} = \lambda'_{\mu(x,x+1,t)} \frac{\mu(x,y,t) - \mu(x+1,y,t)}{\Delta_n x_{n+1}} + \lambda'_{Tg(x,x+1,t)} \frac{T(x,y,t) - T(x+1,y,t)}{\Delta_n x_{n+1}} \quad (5-20)$$

$$J_{y(x,y,t)} = \lambda'_{\mu(y,y+1,t)} \left(\frac{\mu(x,y,t) - \mu(x,y+1,t)}{\Delta_n y_{n+1}} + g \right) + \lambda'_{Tg(y,y+1,t)} \frac{T(x,y,t) - T(x,y+1,t)}{\Delta_n y_{n+1}} \quad (5-21)$$

また熱流は、以下のように表せる。

$$Q_{x(x,y,t)} = (\lambda_{(n,n+1,t)} + r\lambda'_{Tg(n,n+1,t)}) \frac{T(x,y,t) - T(x+1,y,t)}{\Delta_n x_{n+1}} + r\lambda'_{\mu g(n,n+1,t)} \frac{\mu(x,y,t) - \mu(x+1,y,t)}{\Delta_n x_{n+1}} \quad (5-22)$$

$$Q_{y(x,y,t)} = (\lambda_{(n,n+1,t)} + r\lambda'_{Tg(n,n+1,t)}) \frac{T(x,y,t) - T(x,y+1,t)}{\Delta_n y_{n+1}} + r\lambda'_{\mu g(n,n+1,t)} \frac{\mu(x,y,t) - \mu(x,y+1,t)}{\Delta_n y_{n+1}} \quad (5-23)$$

$$\lambda_{(n,n+1,t)} = \frac{\Delta x_{n+1} \lambda_{(n,t)} + \Delta x_n \lambda_{(n+1,t)}}{2 \cdot \Delta_n x_{n+1}} \quad (5-24)$$

$$\Delta_n x_{n+1} = \frac{\Delta x_n + \Delta x_{n+1}}{2} \quad (5-25)$$

$$\Delta_n y_{n+1} = \frac{\Delta y_n + \Delta y_{n+1}}{2} \quad (5-26)$$

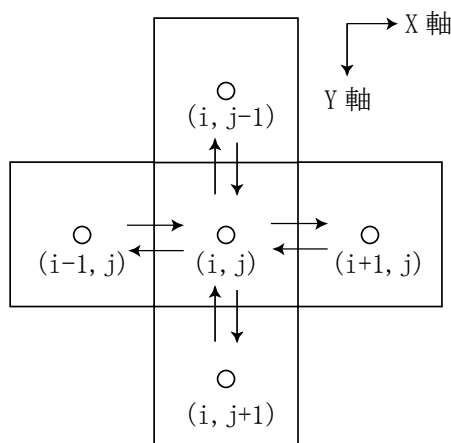


図 5.1 2次元差分の座標系

5-6. 境界面における伝導率⁵⁻²⁾

複合多層板のような材質が不均一な材料や、もしくは、均一な材料であっても伝導率が例えば温度依存性があり、温度分布がある場合、材料内で伝導率が不均一となる。算術平均はこのような材料内での伝導率の最も単純な方法であり、境界を挟む CV の間の伝導率の変化を線形と仮定し、以下の式で表せる。

ここでは伝導率として熱伝導率を用いて説明する。

$$\lambda_x = \frac{\Delta x_{n+1} \cdot \lambda(n) + \Delta x_n \cdot \lambda(n+1)}{\Delta x_n + \Delta x_{n+1}} \quad (5-27)$$

ここで、 λ_x : 境界面における伝導率

$\lambda(n)$: CV の伝導率

Δx : CV の x 方向長さ [m]

しかし、式(5-27)では不均一な伝導率である材料内での、伝導率の急激な変化を正確に扱うことができない。

境界面における伝導率として調和平均値を用いることにより、伝導率の急激な変化がある場合でも、そのような変化が生じる CV 付近を細かく分割することなく、より正確に伝導率を扱うことができる⁵⁻²⁾。そこで、本研究では、異なる材料からなる CV の間の伝導率は以下に示す調和平均値を用いる。

$$\lambda_x = \left(\frac{1-f_e}{\lambda(n)} + \frac{f_e}{\lambda(n+1)} \right)^{-1} \quad (5-28)$$

ここで、 $f_e = \frac{l_{n+1}}{l_n + l_{n+1}}$: 補間係数 [-]

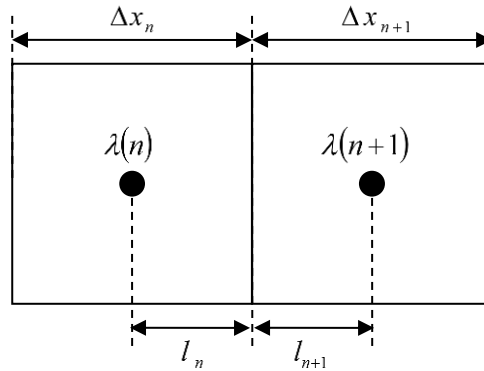


図 5.2 境界面に関する距離

5-7. まとめ

本章では、第7章の解析で用いる松本の熱水分同時移動理論に基づく建築壁体の熱水分移動の基礎方程式について述べた。これらを元に次章では、大聖堂の壁体の熱水分同時移動のモデル化および堂内の温湿度解析モデルの作成を行う。

参考文献

- 5-1) 松本衛ら：新建築学大系 10 環境物理、彰国社、1984
- 5-2) S.V.patanker (原著)、水谷幸夫、香月正司 (訳)：コンピューターによる熱移動の流れの数値解析、森北出版、1985

第6章 大聖堂の壁体構成材料の技法とその材料物性の同定

6-1. はじめに

第6章では、大聖堂で使用されている材料の技法および水分移動特性について述べる。歴史的建造物においては壁体の構成材料の製造技法が現在のそれと異なることや経年変化により、現代の一般的な建築材料とは物理特性が異なることが想定される。本章では、まずハギア・ソフィア大聖堂の壁体の主な構成材料であるレンガと目地モルタルの材料技法に関して、修理関係者を対象に聞き取り調査や文献調査から得られた情報をまとめる。さらに2008年～2012年の西側外装除去期間において屋外で剥落したレンガと目地モルタル片および2013年の西側外壁の外装再被覆に用いられた外壁仕上げモルタルを対象に測定を行った空隙率、平衡含水率、水分拡散係数の結果を示す。さらに第7章において検討を行う熱水分同時移動解析で用いる熱伝導率および水分伝導率といった物性値を測定値と文献値をもとに作成する。

6-2. 大聖堂の壁体構成材料とその技法

6-2-1. 大聖堂の修復に用いられるレンガの製造・技法に関するヒアリング調査

レンガはトルコを含むアナトリア地方において古くから代表的な構造材料として利用されてきた。最初にアナトリア地方で本格的に焼成レンガの製造が始まったのは紀元前4世紀のリディアであると言われており⁶⁻¹⁾、ビザンツ帝政期に組積造建造物の建築技術の発展、オスマン時代にはレンガ製造の規格化が行われた⁵⁻²⁾。

第2章で述べた通り、大聖堂では2013年から2014年にかけて西側外壁の表面漆喰の除去作業が行われたが、その際に破損したレンガの入れ替えが行われた。入れ替えに使用されたレンガは伝統的な技法で製造されたものであり、その製造技法についてトルコの黒海地方中央部に位置するアマスィア県メルジフォン(Merzifon, Amasya)に所在するAntik tuğla社に聞き取り調査を行った。この業者が製造しているレンガは大聖堂のみならずトルコ国内の多くの歴史的、宗教的建造物の修復にも使用されていることから、このレンガの技法及び材料物性の把握は多くの文化遺産の保存に資するといえる。

図6.1に実際のレンガ製造の様子、写真6.1に大聖堂で使用されているレンガを示す。レンガの製造過程は大きく分けてi.材料の混ぜ合わせ、ii.成型、iii.乾燥、iv.焼成の4つの手順からなる。使用する粘土はMerzifonで地表面から深さ1mの地点で採集されたものであり、トルコ国内に10社程度存在するレンガ製造業者はすべて同じ粘土を使用している。採取した土は炉で熱し、不純物を取り除いた後、プールで水に浸し、一晩寝かせる。砂、粘土、干し草を2:6:1の配合で、混ぜ合わせ1日養生する(図5.1-i)。これを職人が手作業

で 30 cm × 30 cm × 4 cm の木枠に詰めて成型される(図 5-1-ii)。成形された焼成前のレンガはビニールハウス内で 15 日間程度水分が完全になくなり表面に微細なひびが入った状態になるまで自然乾燥させる(写真 5-1-iii)。焼成にはレンガのできた窯が使用される。窯は前面と上部を除く 3 面がレンガのできており、窯に石炭と焼成前のレンガを交互に積み重ね、その後前面と上部を泥で覆う。窯入れが終わると、窯の下部に明けた火入れ口から火をくべ、2 時間程度石炭が十分に燃えるまで待つ。火入れ口は風が窯内部に入るよう北面に設けられる。十分に石炭が燃えはじめたら火入れ口を閉め、約 1000°C の温度で 10 日間、焼成が行われる。なおこれらの作業はすべて屋外で行われることからレンガの製造は降水の少ない 3 月～9 月の時期に集中して行われている。

なお上記の製造技法は、Dalkılıçın が Diyarbakir における伝統的なレンガの技法をまとめた内容と大きな相違はない⁶⁻²⁾。



図 6.1 レンガの製造の様子 (Antik tuğla 社より提供)

a. 西側外壁で剥落した煉瓦



b. 修復に使用している煉瓦



写真 6.1 大聖堂で使用されているレンガ

6-2-2. 大聖堂に使用されているモルタルの特性

第2章で述べた通り、大聖堂の目地モルタルの厚みは4~5 cmもあり、現代の一般的な組積造構造で使用される目地モルタル(約1 cm)よりはるかに厚い。壁体を構成する中心的な材料であり、大聖堂の構造、工法を語るうえで欠くことのできない材料である。

大聖堂の目地モルタルは Mainstone によってポゾランモルタルであることが指摘されている⁶⁻³⁾。ポゾランモルタルとはフラッシュアイ等のポゾランと石灰を混合したものに水を加えた際に、ポゾランのガラス相に含まれる SiO_2 が消石灰と水と反応しケイ酸カルシウム水和物を生成し緻密化し、硬化する特性(ポゾラン反応)を利用した材料である。19世紀初頭のポルトランドセメントの登場とともにその使用は急速に減少したが、古代から使用されてきた材料であり紀元前1世紀の Vitruvius の建築書に既に記載が見られ⁶⁻⁵⁾、ローマ時代にはナポリ近郊のポッツォーリで採られた火山灰(ポッツォラーニ)がポゾランとして使用されその語源となっている。

大聖堂で使用されている目地モルタルは Livingstone が実施した X 線回折、中性子散乱、SEM、熱分析による化学調査により、一般的なポゾランモルタルと異なりレンガの粉末をポゾランとして利用されていること、また比較的大きなレンガ片は骨材として利用されていることが明らかになっている⁶⁻⁶⁾。こうした火山灰の代替品としてのレンガの粉末の利用は、ローマ帝国内でしばしば行われてきたことである⁶⁻⁷⁾。なおトルコ共和国においてはこうしたレンガや瓦の粉末と石灰を混ぜて作成したモルタルのことを Harasan mortar と呼び、教会やモスクなど様々な建築に利用されている⁶⁻⁸⁾。

2013年の西側外壁の外装再被覆の際には、この Horasan mortar が“オリジナル”に近い材料であるという意図で選択された。しかしながら2章で述べた通りハギア・ソフィア大聖堂での外装材使用はオスマン時代からであることから、実際には“オリジナル”の外装材は存在しないことに注意が必要である。

写真 6.2 に 2013年の西側外壁の外装再被覆で用いられた外装下塗りモルタルと外装仕上げモルタル、表 6.1 にその原材料を示す。外装下塗りと外装仕上げモルタルで原材料自体は同じであるが、骨材の粒子径を変えることで下塗りか仕上げ材かに分けている。また

レンガの粉末と粒子を含むため、淡紅色をしているのが特徴である。

表 6.1 2013年の外装再被覆に使用されたモルタルの原材料

外装下塗り用モルタル	消石灰：0.330 m ³
	ポゾラン：0.150 m ³
	0-1mm レンガ粉末：0.200 m ³
	8-4mm レンガ片：0.300 m ³
	4-1mm レンガ片：0.500 m ³
	4mm 以下の川砂：0.150 m ³ 、水適量
外装仕上げモルタル	消石灰：0.330 m ³
	ポゾラン：0.150 m ³
	0-1mm レンガ粉末：0.250 m ³
	1-3mm(3mm 以下) レンガ片：0.750 m ³
	3mm 以下の川砂:0.150 m ³ 、水適量

a.西側外壁で剥落した
目地モルタル1



b.西側外壁で剥落した
目地モルタル2



c.2013年の外装再被覆に
使用された外装下塗りモルタル



d.2013年の外装再被覆に
使用された外装仕上げモルタル



写真 6.2 大聖堂で使用されているモルタル

6-3. 壁体構成材料の空隙構造と平衡含水率

6-3-1. 材料中の水分

多孔質材料中の水分は i. 水蒸気、ii. 分子間力や静電気力により材料と空気の界面に発生する吸着水、iii. 固体内の毛細管に毛管力で保持される水分(毛管水)、iv. 大きな毛細管、空隙に存在する重力水として存在する⁶⁻⁹⁾。

図 6.2 に多孔質材料中の水分吸着の模式化する。低湿では吸着水が固体表面に存在し、蒸気圧が高くなると、固体間の狭いマイクロな空隙内の気体は毛管凝縮し液体の水分で満たされる。毛相対湿度 ϕ (蒸気圧) に応じて細孔半径 $r < r_k$ の空隙で毛管凝縮が発生する。この毛管凝縮が生じる細孔半径をケルビン半径 r_k と言い、細管を円筒管と仮定し、吸着水による膜厚が無視できる場合、相対湿度 ϕ とケルビン半径の関係は以下の Kelvin の毛管凝縮の式で示される。

$$\text{Kelvin 式} \quad r_k = \frac{-2V_M\sigma \cos\theta}{R_v T \ln(\phi)} \quad (6-1)$$

ここで、 V_M 水のモル分子容積 [m^3/mole]、 σ は表面張力 [N/m] である。図 6.3 に相対湿度とケルビン半径の関係を示すが、細孔半径が小さな空隙から順に水分で満たされること、相対湿度 ϕ が 0.9 以上になると急激に毛管凝縮が生じることを示している。

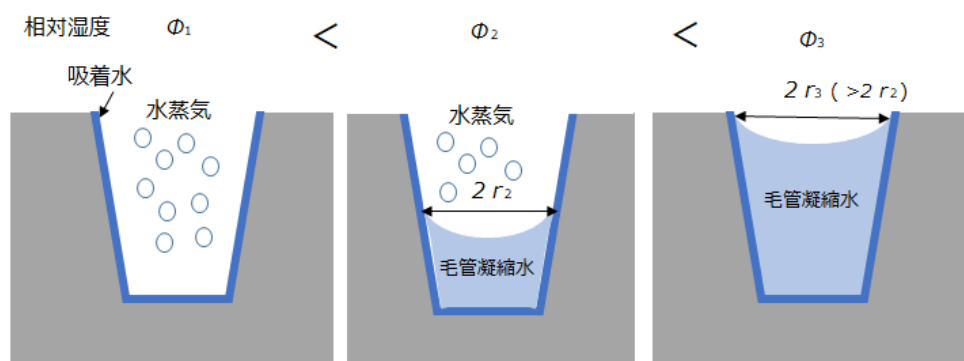


図 6.2 多孔質材料中の水分吸着の模式図

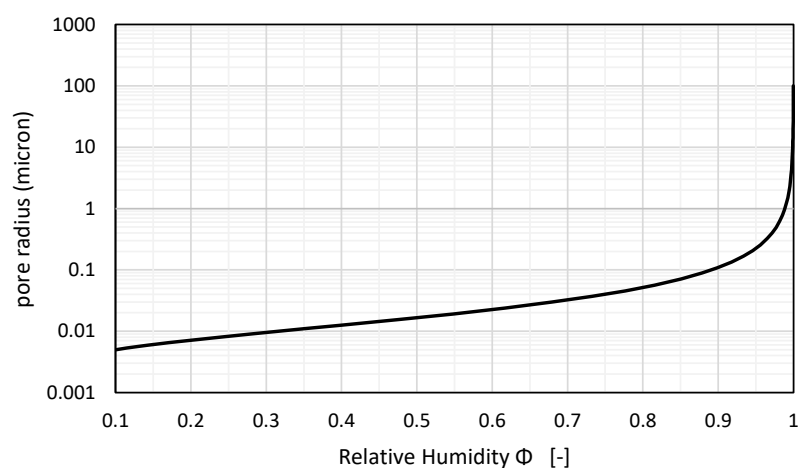


図 6.3 相対湿度とケルビン半径の関係

6-3-2. 密度、空隙率

レンガ、目地モルタル、2013年の外装再被覆に用いられた外側仕上げ材（外装下塗りモルタル、外側仕上げモルタル）と、内側仕上げ材として使用されていた中間モルタルの密度と空隙率を重量測定により求めた。レンガと目地モルタルは西側外壁の外装材が除去されていた期間に北西エクセドラにて剥離したものを当時の管理責任者であるアヤ・ソフィア博物館(Aya Sofya Museum)の許可を得て持ち帰ったものであり、これらが施工された年代は不明である。外装仕上げ材も同様に博物館の協力のもと、修復時に使用したものを分けてもらったものを持ち帰った。

試料は乾燥炉を用いて 120°C で十分乾燥させた後、乾燥重量を測定した。また大気圧条件下で吸水させ毛管飽和時の試料の重量を測定した。さらに真空ポンプを用いて蒸留水で真空飽和させ、その際の試料の重量を測定した。これらの重量から求められた密度、毛管飽和含水率、空隙率を表 6.3 に示す。大聖堂の壁体に使われている材料の空隙率は 40% を超えており、空隙が大きな材料で作られていることがわかる。

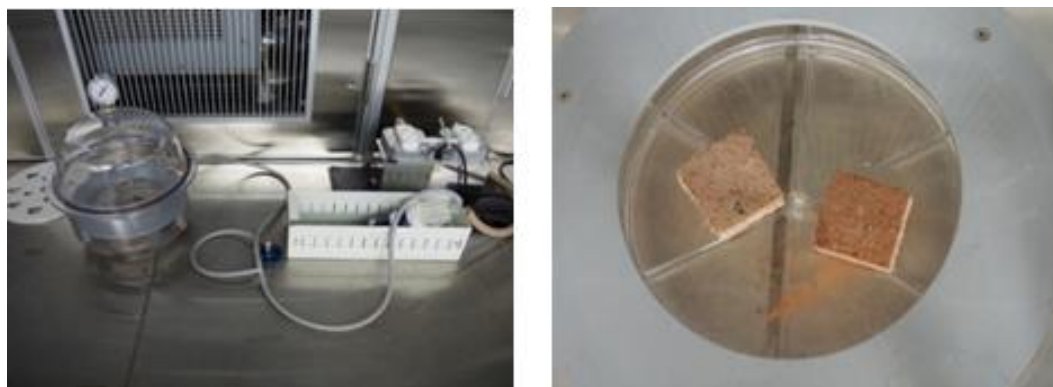


写真 6.3 サンプルの減圧の様子

表 6.2 密度と空隙率^{6-7,8)}

		密度	飽和含水率	空隙率
		[kg/m ³]	[Vol %]	[Vol %]
組積	レンガ*	1689	32	40
	目地モルタル	1600	42	54
2013 年の西側外壁再被覆で用いた外装仕上げ材	外装下塗りモルタル	1640	36	45
	外装仕上げモルタル	1610	39	44
内装材	中間モルタル	1100	32	41

* Livingstone (1993) の測定では 1600–2000 [kg/m³]

6-3-3. 平衡含水率の測定

ある相対湿度(蒸気圧)の雰囲気中における材料中の平衡状態の含水率(水分吸着量)を平衡含水率という。平衡含水率は材料中での液相および気相水分の移動特性は後述に示す通り含水率が影響を及ぼすため、移動特性を評価するうえで重要な物性である。

ここで体積含水率は式 6-1 で表される。

$$\psi = \frac{w - w_0}{\rho_w V} \quad (6-2)$$

ψ : 含水率 (m³/m³)、 W : 水分を含んだ状態の材料質量 (kg)、 w_0 : 乾燥質量 (kg)、 ρ_w : 水の密度 (kg/m³)、 V : 材料容積 (m³)

本研究ではレンガ、目地モルタル、2013 年の外装再被覆で用いた外装仕上げ材(外装下塗りモルタル、外装仕上げモルタル)の平衡含水率を、デシケータ法により測定した。デシケータの設置および測定は 23°C の恒温室内で行い、デシケータ内の相対湿度は飽和塩水溶液(表 6.3)を用いて調整した。試料は 1.5cm 程度の正方形に成形し、それぞれの試料について 3 個ずつ用意した。105°C のオーブンで乾燥させ乾燥重量を測定した後、平衡含水率になるまで各相対湿度に調整したデシケータに入れた。24 時間間隔で 3 回の継続した質量測定値の変化が総質量の 0.1% 未満になった状態を平衡状態とみなした⁶⁻⁶⁾。各相対湿度値の平衡含水率を測定には同じ試料を用いた。

図 6.4 に平衡含水率の測定値を示す。図中には 3 個の試験体の平均値を示している。なお相対湿度 ϕ が 1 のときの値は、表 6.2 で示した飽和含水率である。大聖堂の壁体構成材料は 9 相対湿度 ϕ が 0.9 以下の低湿度領域では水分吸着量が少ないことが分かる。特にレンガは

モルタルと比較すると、飽和近くに至るまでは平衡含水率が上昇しないことが分かる。この結果と図 6.3 に示した相対湿度とケルビン半径の関係を比較すると、相対湿度 ϕ が 0.96~1 n にかけて急激に平衡含水率が上昇していることから、壁体構成材料はサブミクロンからマイクロメートルオーダーの空隙を多く有することが想定される。マイクロメートルオーダーの空隙は capillary pore と呼ばれ毛管力による液水の輸送が生じやすいと言われている。

表 6.3 調湿に用いた塩

33 %	MgCl ₂
53 %	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
75 %	NaCl
83 %	KCl
92 %	Na ₂ CO ₃
96 %	K ₂ SO ₄

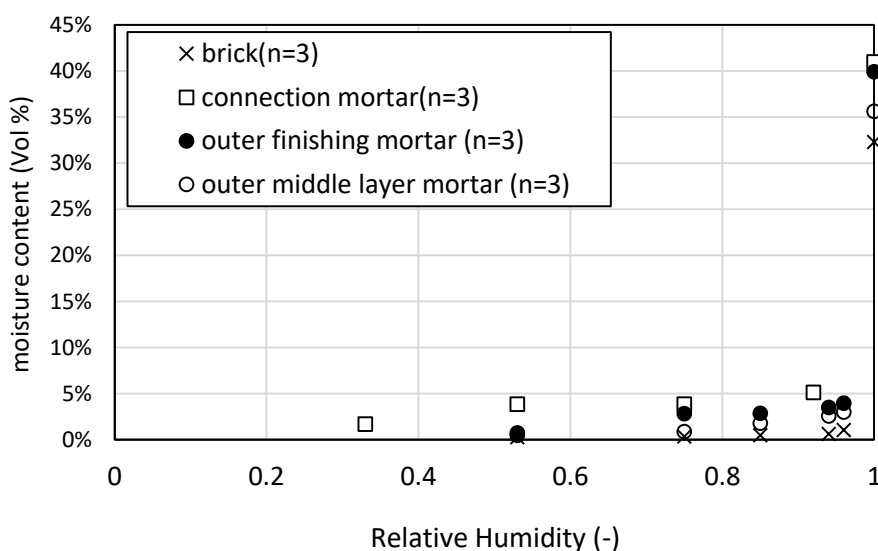


図 6.4 平衡含水率

6-4. 水分拡散係数の同定

等温場の液相水の移動は、式(6-3)で記述される。

$$\rho_w \frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla \left[D_{\psi l}(\psi) \left(\nabla \psi - n g \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right) \right] \quad (6-3)$$

ここで、 ρ_w [kg/m³] は水の密度、 ψ [m³/m³] は容積基準含水率、 $D_{\psi l}(\psi)$ [kg/ms] は水分

拡散係数, g [m/s^2] は重力加速度, μ [J/kg] は水分化学ポテンシャルを示す。 n は鉛直下向きを正とする単位ベクトルである。

水分拡散係数 $D_{\psi}(\psi)$ [m^2/s], 多孔質材料の液水の移動のしやすさを表す材料固有の値であり、一般的には含水率に依存した指数関数として表される。本研究では、外装除去時に北西エクセドラで剥落したレンガ、目地モルタル、および2013年の外装再被覆で用いられた外装仕上げモルタル及び外装下塗りモルタルについて、得られた試験体の形状に応じて異なる方法で吸水試験を実施し、その結果をもとに水分拡散係数を同定した。

6-4-1. レンガと目地モルタルの吸水実験^{6-10,11)}

6-4-1-1. 実験方法

レンガ及び目地モルタルに関しては、インフィルトロメーター (Mini Disc Infiltrometer; Meter Environment) を用いて、吸水実験を行い、この結果をもとに水分拡散係数の同定した。取得したレンガ・目地モルタル片が平面形状を有しており、直径4cmのインフィルトロメーターのディスクを設置するのに十分な大きさであったためこの方法がとられた。インフィルトロメーターに水を入れて試験片上に静置し、一定の水ポテンシャル ($-0.098 J/kg$) 下における浸透した水分の時間変化を測定した。写真6.4に実験装置(左)と実験後の目地モルタルの濡れ具合を示す。

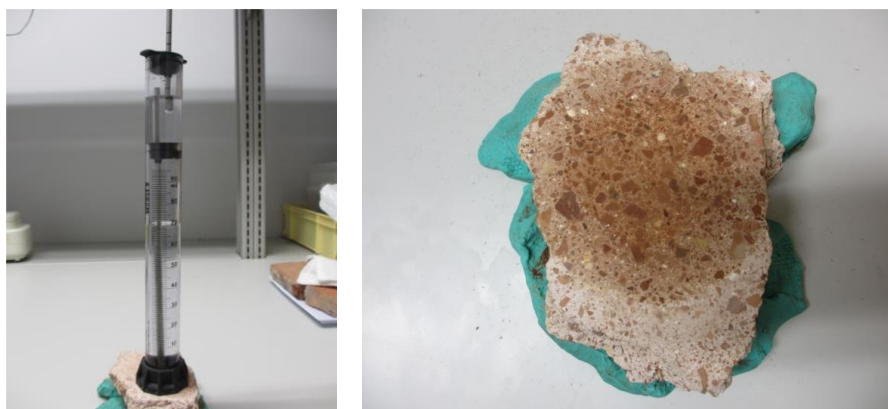


写真 6.4 吸水実験の装置 (左) と 実験後の目地モルタルの濡れ具合(右)

6-4-1-2. 測定結果

図6.5にレンガと目地モルタルの積算吸水量の時間変化を示す。実験には同じ試験片を用いて、レンガでは3回、目地モルタルでは6回計測を行った。レンガを用いた実験では、3回の繰り返しでほぼ同じ結果が得られた。目地モルタルでは、「Ex3」を除く5回の実験でほぼ同じ結果が得られたため、Ex3以外の結果を有効な実験結果とし水分拡散率の同定に使用した。Ex3において吸水量が過小評価されたのは、インフィルトロメーターのディスクが

被検体に十分に接触できなかったためと考えられる。また、目地モルタルの吸水量が実験開始後5分間で10 mLを超えたのに対し、レンガはそれ以下であったことから、目地モルタルの方がレンガよりも吸水速度が大きいことが分かる。この結果は、大聖堂の壁体における水分の移動は、レンガに比べて吸水特性が著しく低い目地モルタルが使用されている現代の組積造とは大きく異なる可能性を示唆している。

含水率勾配の水分拡散係数は経験的に $D_{\psi l} = C_1 \exp(c_2 \psi)$ と示されることが多い。ここでは(6-2)式の収支式を用いて2次元円筒形の水分移動解析を行い、吸水試験で得られた液水流を再現する定数 C_1 と C_2 を求めた。図6.6に液水流の解析値と実測値の比較を示す。解析結果は実測値を十分に再現しているといえる。

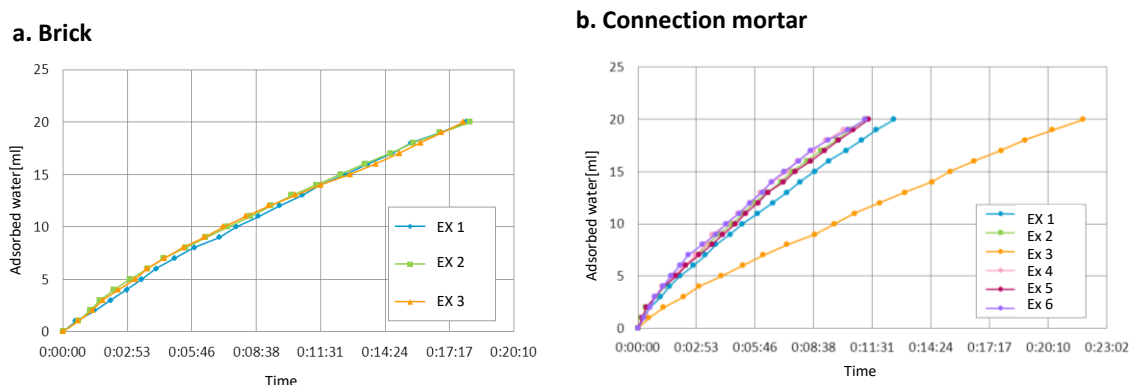


図 6.5 積算吸水量の時間変化 (a. brick, b. connection mortar)

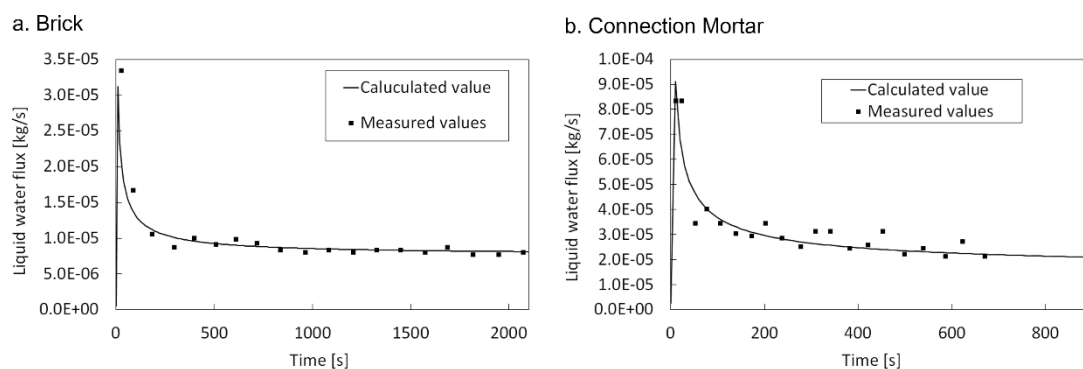


図 6.6 液相流の経時変化の測定値と解析値 (a. brick, b. connection mortar)

6-4-2. 外装材の吸水実験

6-4-2-1. ガンマ線含水率計による体積含水率の測定

2013年に実施した西壁の外装の再被覆で使用された外装下塗りモルタル及び外装仕上げモルタルの純水の含水率の壁体内分布の経時変化はガンマ線含水率計によって測定した。ガンマ線含水率計はガンマ線が水に吸収されやすいという特性を利用し、乾燥時と吸水時の材料を透過した放射線量の差から材料内の水分量を測定する装置であり、体積含水率 ψ

$[m^3/m^3]$ は、式(6-4)で示される⁶⁻⁹⁾。

$$\psi = -\frac{1}{\rho_w \mu d} \ln \frac{I}{I_0} \quad (6-4)$$

ここで μ は質量減弱係数 $[cm^2/g]$, d は試験体の厚み $[cm]$, I_0 と I は乾燥状態と実験時の材料のガンマ線の放射線強度 $[cps]$ である。質量減弱係数 μ は放射性同位体に固有の値であり、アメリカシウム-241の水に対する値は $0.2059 cm^2/g$ である。

6-4-2-2. 試験体と測定の手順

図 6.7 に実験の概略図を示す。測定には、 $48(W)mm \times 38(D)mm \times 48(H)mm$ の直方体のサンプルを用いた。一次元的な溶液の移動を実現するため、試料の上下を除く側面にはエポキシ樹脂を塗布したアルミニウムを接着し、防水・防湿加工を行った。試料は純水で満たした水槽の上に吊るした。底面は水面位置より $5 mm$ 浸し、上面は室内の空気とのみ接触させた。まず、乾燥状態の材料のガンマ線放射強度を測定し、次に、純水を水槽に流して下面から水分を吸水させ、吸水時のガンマ線放射強度を測定した。測定は、垂直方向に $5 mm$ 間隔で、1点につき 40 秒間行い、その平均値から含水率を計測した。

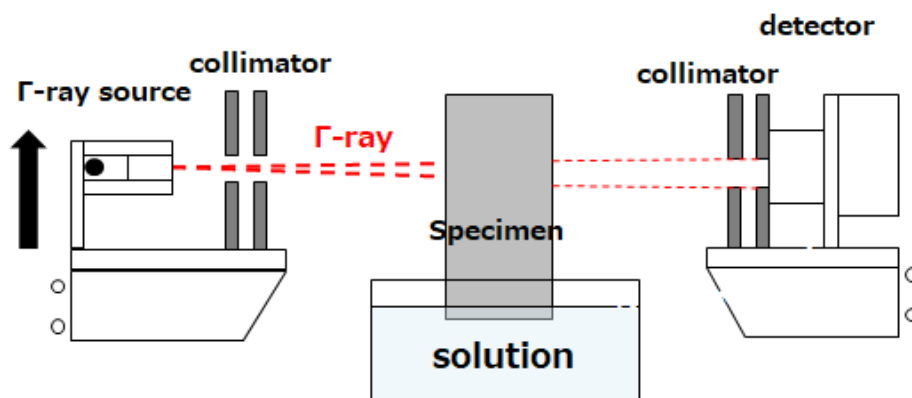


図 6.7 ガンマ線含水率計による測定の概要図

6-4-2-3. 測定結果

図 6.8 は吸水過程における壁体の含水率分布の経時変化を示す。試料の底部から $34 mm$ の高さの含水率を比較すると、外装仕上げモルタルは 4 時間 40 分後には一定値に達しており毛管飽和 ($0.39 m^3/m^3$) に達しているのに対し、外装中間モルタルは 3 時間後に毛管飽和 ($0.36 m^3/m^3$) に達しており、外装中間モルタルは外装仕上げモルタルと比較し吸水速度が大きいといえる。式(6-2)に示した収支式により一次元の等温場の液水移動解析を行い、ガン

マ線含水率計で測定した壁体内の含水率の経時変化と計算結果の比較から、定数 C_1 と C_2 を同定した。この際、重力項において平衡含水率の水分化学ポテンシャルに対する微分が必要となるが、これは後述の平衡含水率曲線から求めた。

表 6.4 と図 6.9 にそれぞれ同定した定数と含水率と水分拡散係数の関係を示す。

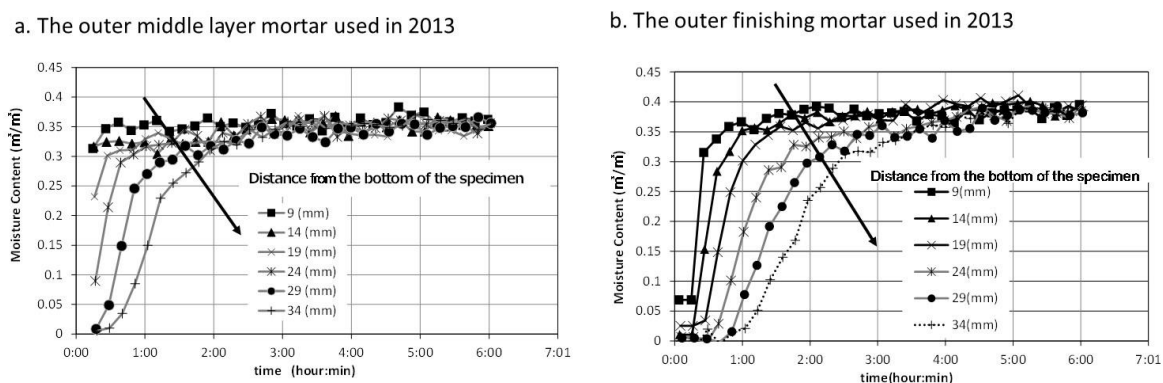


図 6.8 吸水過程における壁体内の含水率分布の経時変化

表 6.4: 水分拡散係数のための定数

	C_1	C_2
レンガ	1.332×10^{-6}	31.60
目地モルタル	3.330×10^{-6}	15.80
外装下塗りモルタル(2013年西側外壁再被覆)	5.800×10^{-6}	10.95
外装仕上げモルタル (2013年西側外壁再被覆)	5.800×10^{-6}	13.91

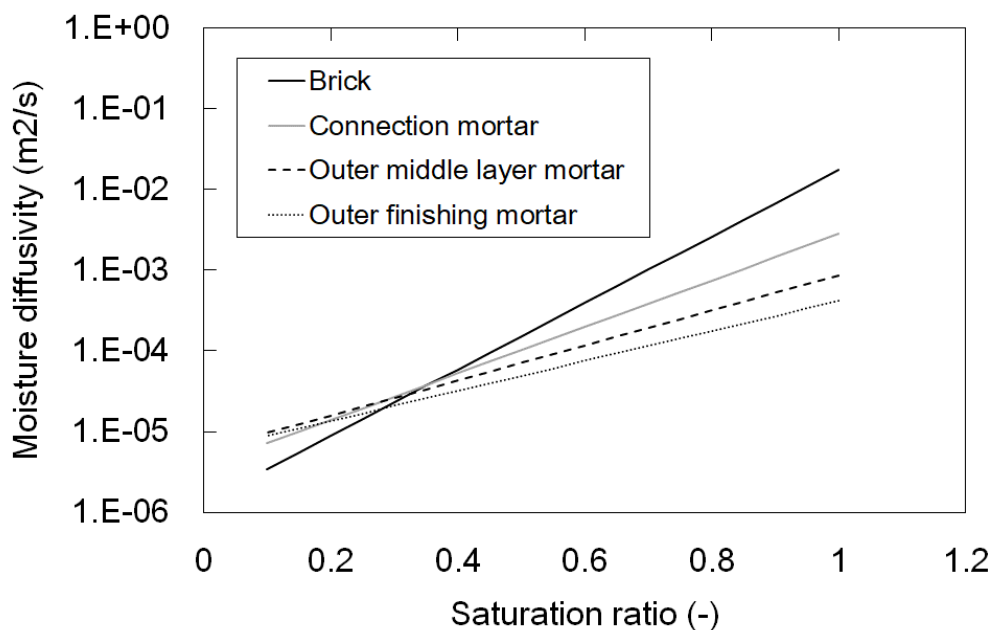


図 6.9 水分拡散係数の同定値

6-5. 熱水分同時移動解析のための熱、湿気伝導率の整理⁶⁻¹⁰⁾

第7章の解析では大聖堂のエクセドラ部の熱水分性状を予測するモデルを作成する。壁体を構成する材料個々の材料物性値および材料の組み合わせが壁体の熱水分性状に影響を与えるため、図 6.8 に示す壁体構成材料を考慮した計算を行う。本研究では、このうち内装の漆喰、鉛屋根については抵抗として取り扱うこととしており、それ以外の材料に関してはある温度、湿度条件下で測定された材料物性を元にして、不飽和から飽和状態まで適応できるような熱と水分の物性値を作成する必要がある。計算に用いる漆喰と鉛の物性値およびそれ以外の物性を求める際に使用する基礎物性を表 6.3 に示す。

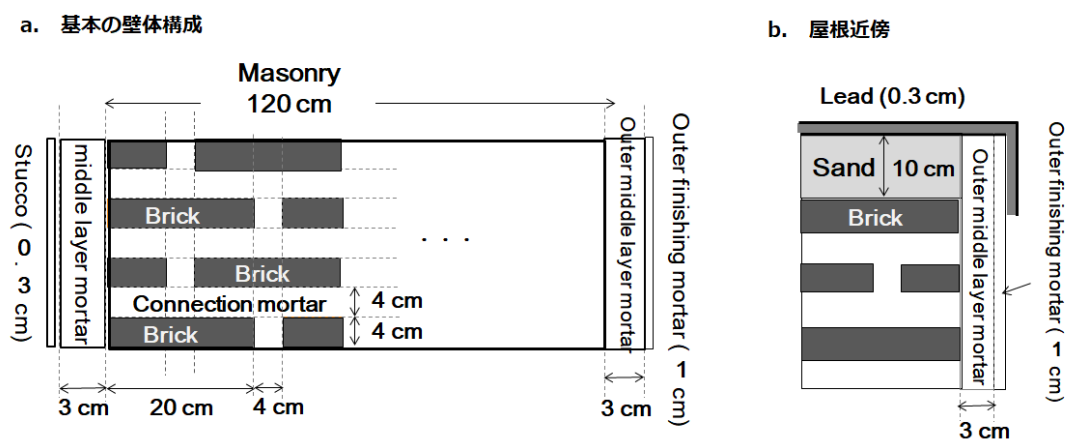


図 6.10 数値解析モデルの壁体構成

表 6.5 熱・湿気伝導率に用いた材料物性 (6-11,12,13,14,15,16,17,18,19,20)

	熱伝導 率 [W/mK]	比熱 [J/gK]	密度 [kg/m ³]	湿気伝導率 [kg/m s Pa]	水分拡散係数 [m ² /s]
レンガ	1.0	920	1689	2.6×10^{-11}	同定値 (図 6.7)
目地モルタル	0.4	840	1600	1.36×10^{-11}	同定値 (図 6.7)
中間モルタル	0.4	840	1100	1.36×10^{-11}	3.1418×10^6
漆喰	0.45	840	1985	—	—
外装下塗りモルタル	0.4	840	1657	1.36×10^{-11}	同定値 (図 6.7)
外装仕上げモルタル	0.4	840	1613	1.36×10^{-11}	同定値 (図 6.7)
鉛	35	130	11330	—	—
砂	1.3	840	1700		

6-5-1. 平衡含水率

目地モルタル、外装仕上げモルタル、外装下塗りの平衡含水率曲線は図 6.2 に示した平衡含水率の測定結果より相対湿度 ϕ に対する関数を作成した。レンガの平衡含水率曲線は低湿域は文献値⁶⁻¹⁸⁾を参照し、飽和含水率が測定値(表 6.1)になるように補正した。中間モルタルの平衡含水率曲線は、低湿域は Kumaran^{6-19,20)}による一般的なモルタルの平衡含水率の測定データを参照し、飽和含水率は表 6.1 に示す測定値を使用した。

図 6.11 に解析に用いる平衡含水率曲線を示す。中間モルタルがその他の材料と比較しより低い水分化学ポテンシャルで含水率が上昇する。またレンガはその他の材料と比較し、水分化学ポテンシャルがより高くなると平衡含水率の上昇が生じないことが分かる。

・目地モルタル

$$\varphi(\phi) = \begin{cases} -0.242025917949715/(\phi + 1.76830377328082) + 0.136868971048268, & \phi < 0.7989 \\ -1.54454241034916 \times 10^{-3}/(\phi - 1.00408463564441) + 3.50653155848754 \times 10^{-2}, & \phi \geq 0.7989 \end{cases} \quad (6-5-1)$$

・外装仕上げモルタル

$$\varphi(\phi) = \begin{cases} -5.41715 \times 10^{-2}/(\phi - 1.77766) - 3.04734 \times 10^{-2}, & \phi < 0.8329 \\ -1.79205 \times 10^{-3}/(\phi - 1.00473) + 1.64362 \times 10^{-2}, & \phi \geq 0.8329 \end{cases} \quad (6-5-2)$$

・外装下塗り

$$\varphi(\phi) = \begin{cases} -1.16438 \times 10^{-2}/(\phi - 1.25516) - 9.27677 \times 10^{-3}, & \phi < 0.8527 \\ -1.66322 \times 10^{-3}/(\phi - 1.00479) + 8.71912 \times 10^{-3}, & \phi \geq 0.8527 \end{cases} \quad (6-5-3)$$

・レンガ

$\varphi(\mu)$

$$= \begin{cases} 0.084797892 \times \arctan(-18.5 \times \log_{10}(-\mu) + 54.03983085) + 0.13053881, & \mu \geq -5524.655 \\ 17.42149546 \times \exp(-2.323867 \times \log_{10}(-\mu)), & \mu < -5524.655 \end{cases} \quad (6-5-4)$$

・中間モルタル

$\varphi(\emptyset) =$

$$\begin{cases} -0.140407219757192/(\emptyset - 1.73338464934611) - 8.10017671554654 \times 10^{-2}, & \emptyset < 0.8413 \\ -5.27388730382364 \times 10^{-3}/(\emptyset - 1.01424977288826) + 4.58967467638072 \times 10^{-2}, & \emptyset \geq 0.8413 \end{cases} \quad (6-5-5)$$

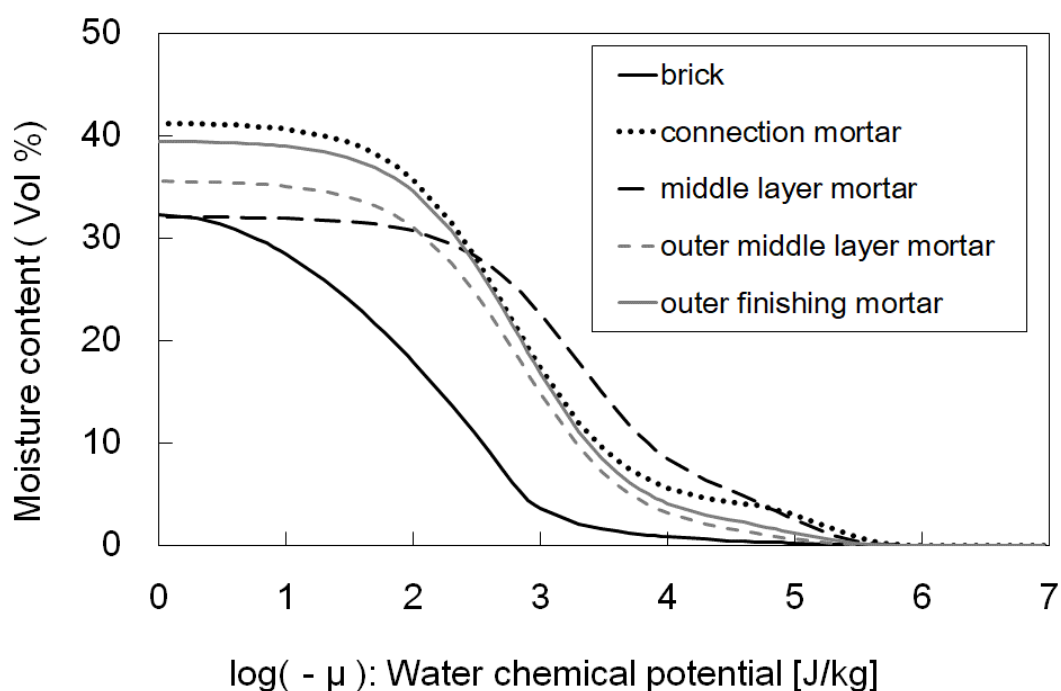


図 6.10 平衡含水率

6-5-2. 熱伝導率

水の熱伝導率は [W/mK]、空気の熱伝導率は 0.024[W/mK]であるため、多孔質材料中に液水が存在する場合、それに応じて熱伝導率は乾燥時と比較し大きくなる。いくつかの材料については水分を含むことによる熱伝導率の変化が測定されており、通常含水率に関する関数として求められる。

レンガについては、文献値から式(6-6-1)で示す⁶⁻²¹⁾。

$$\lambda = 93.795\psi^3 - 36.146\psi^2 + 7.1468\psi + \lambda_s \quad (6-6-1)$$

目地モルタル、中間モルタル、外装仕上げモルタル、外装下塗りモルタルについてはモルタルを対象とした測定から得られた近似式(6-6-2)を用いる⁶⁻²²⁾

$$\lambda = \lambda_s + 1.2 \frac{\psi}{\phi_0} \quad (6-6-2)$$

ここで ψ は含水率[m³/m³], λ_s は乾燥時の材料の熱伝導率[W/(mK)]である。各材料の熱伝導率の値を図6.11に示す。

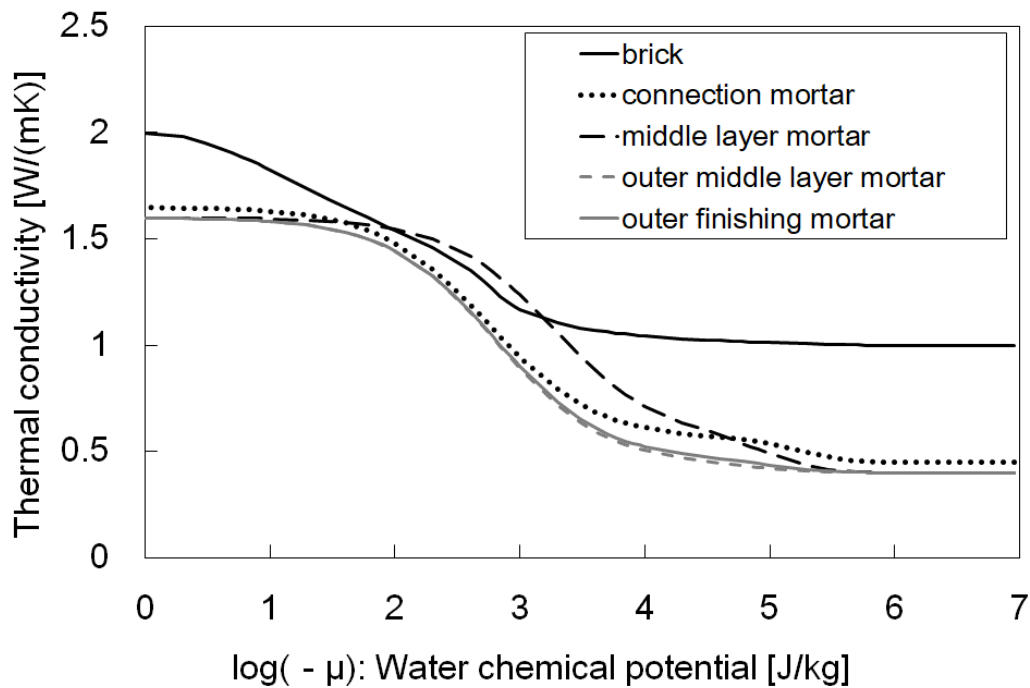


図 6.11 熱伝導率

6-5-3. 容積比熱

みかけの容積比熱 [J/(m³K)]は材料中の水分の影響を考慮し式6-7で示される。

$$(c_v\rho)_{app} = c_s\rho_s + 4186.05 \times \rho_w\psi \quad (6-7)$$

ここで c_s は材料の比熱[J/m³K], ρ_s は材料の密度[kg/m³], ρ_w は水の密度[kg/m³]である。材料の比熱と密度は表6.5に示した値を使用した。

6-5-4. 水分移動係数

a. 気相水分の移動係数

材料内気相水分流 J_{1w} [kg/m²s] は湿気伝導率 λ'_p [kg/m² s Pa] と水蒸気圧 P_v [Pa] を用いて式 6-8 で示される。

$$J_{1w} = -\lambda'_p \frac{\partial P_v}{\partial x} \quad (6-8)$$

移動のポテンシャルとして温度及び水分化学ポテンシャルを用いて上式を分離すると以下の様に示され、水分化学ポテンシャル勾配および温度勾配に関する気相水分伝導率は (6-10) となる。

$$J_{1w} = -\lambda'_p \left(\frac{\partial P_v}{\partial \mu} \right)_T \frac{\partial \mu}{\partial x} - \lambda'_p \left(\frac{\partial P_v}{\partial T} \right)_\mu \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda'_{\mu g} \frac{\partial \mu}{\partial x} - \lambda'_{Tg} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6-9)$$

$$\lambda'_{\mu g} = \lambda'_p \left(\frac{\partial P_v}{\partial \mu} \right)_T, \quad \lambda'_{Tg} = \lambda'_p \left(\frac{\partial P_v}{\partial T} \right)_\mu \quad (6-10)$$

相対湿度 $\phi = P_v/P_{vs}$ [-] と水分化学ポテンシャル $\mu = R_v T \ln(p_v/p_{vs})$ より、温度一定のときの蒸気圧の水分化学ポテンシャルに関する微分、水分化学ポテンシャルが一定のときの蒸気圧の温度に関する微分はそれぞれ(6-11)、(6-12)で示される。

$$\left(\frac{\partial P_v}{\partial \mu} \right)_T = \phi \frac{\partial P_{vs}}{\partial \mu} + P_{vs} \frac{\partial \phi}{\partial \mu} = P_{vs} \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \quad (6-11)$$

$$\left(\frac{\partial P_v}{\partial T} \right)_\mu = \phi \frac{\partial P_{vs}}{\partial T} + P_{vs} \frac{\partial \phi}{\partial T} = \phi \left(\frac{\partial P_{vs}}{\partial T} - P_{vs} \frac{\mu}{R_v T^2} \right) \quad (6-12)$$

(6-11)、(6-12)を(6-10)に代入し、整理すると水分化学ポテンシャル勾配および温度勾配に関する気相水分伝導率はそれぞれ以下の様に表される。

$$\lambda'_{\mu g} = \lambda'_p \left(\frac{\partial P_v}{\partial \mu} \right)_T = \lambda'_{\mu g} = \lambda'_p \frac{P_{vs}}{R_v T} \exp\left(\frac{\mu}{R_v T}\right) \quad (6-13)$$

$$\lambda'_{Tg} = \lambda'_p \left(\frac{\partial P_v}{\partial T} \right)_\mu = \lambda'_p \phi \left(\frac{\partial P_{vs}}{\partial T} - P_{vs} \frac{\mu}{R_v T^2} \right) = \lambda'_{\mu g} \left(\frac{R_v T}{P_{vs}} \cdot \frac{\partial P_{vs}}{\partial T} - \frac{\mu}{T} \right) \quad (6-14)$$

測定値は温度 20°C一定の状態における値であることから補正が必要である。この補正は(6-13)、(6-14)式の温度変化に関する項について比を取り以下の様に決定する。

$$\lambda'_{\mu g} = \lambda'_{\mu g} \Big|_{\theta=20^{\circ}\text{C}} \cdot \frac{P_{vs}}{P_{vs} \Big|_{\theta=20^{\circ}\text{C}}} \quad (6-15)$$

$$\lambda'_{Tg} = \lambda'_{Tg} \Big|_{\theta=20^{\circ}\text{C}} \cdot \frac{\partial P_{vs}}{\partial T} / \frac{\partial P_{vs}}{\partial T} \Big|_{\theta=20^{\circ}\text{C}} \quad (6-16)$$

添え字 $\theta = 20^{\circ}\text{C}$ は 20°C の時の値を意味する。

b. 液相水分流

飽和時の等温場における液相水分流れ J_{2w} [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$] はダルシー則により以下の様になる。

$$J_{2w} = -D_{\psi l} \nabla \psi \quad (6-17)$$

ここで D_l は含水率に関する水分拡散係数 [m^2/s]、 ψ は含水率 [m^3/m^3]。

移動ポテンシャルを水分化学ポテンシャルとした水分流は

$$J_{2w} = -\lambda'_{\mu l} \nabla \mu \quad (6-18)$$

温度勾配に関する液相の移動は小さいものとして無視すると、(6-17),(6-18)より 水分化学ポテンシャル勾配の液相水分伝導率は以下の式で表される。

$$\lambda'_{\mu l} = D_l \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \quad (6-19)$$

また温度勾配の水分伝導率、水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率はそれぞれ以下に表される。

$$\lambda'_T = \lambda'_{Tg} + \lambda'_{Tl} = \lambda'_{Tg} \quad (6-20)$$

$$\lambda'_\mu = \lambda'_{\mu g} + \lambda'_{\mu l} \quad (6-21)$$

図 6.12 に温度勾配に対する水分伝導率を示す。温度勾配に対する水分伝導率を作成するのに必要な蒸気圧に対する湿気伝導率は表 6. 5 に示す文献値^{6-19,20)}を使用した。

図 6.13 に水分化学ポテンシャル勾配に対する水分伝導率を示す。レンガ、目地モルタル、外装仕上げモルタル、外装下塗りモルタルについては、液水移動に関する水分拡散係数は図 6.9 で示した同定値を使用した。中間モルタルに関しては、レンガと目地モルタルと同様に 6-4-1 で示したインフィルトロメーターを用いた吸水実験を試みたものの、極めて吸水速度

が遅いため有意なデータを取得することができなかった。そのため、ここでは中間モルタルの水分拡散係数については、一般的なモルタルの値^{6-19,20)}を使用した。この文献値は、インフィルトロメータで測定可能な下限値を下回っていることから、中間モルタルがその他の壁体の構成材料と比較し相対的に液水移動がしづらいという特徴を再現していると言える。なお中間モルタルは一般的なモルタルの値を参考に水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率を作成しているが、目地モルタルのそれは中間モルタルのそれより遙かに大きく、むしろ一般に水を通しやすいと言われるレンガと同定度であることが分かる。このことは現代の一般的な組積造建造物において目地モルタルが水分移動の抵抗として機能するのに対し、大聖堂では目地モルタルもレンガと同様に水分移動に大きく寄与することを意味している。

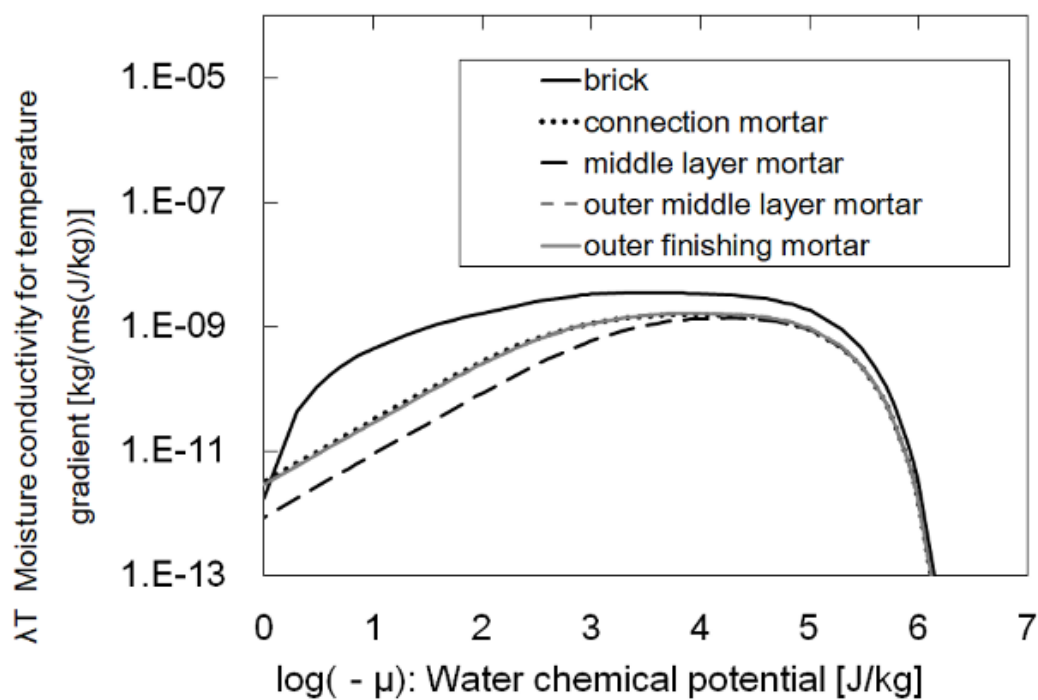


図 6.12 温度勾配に対する水分伝導率 (20°C)

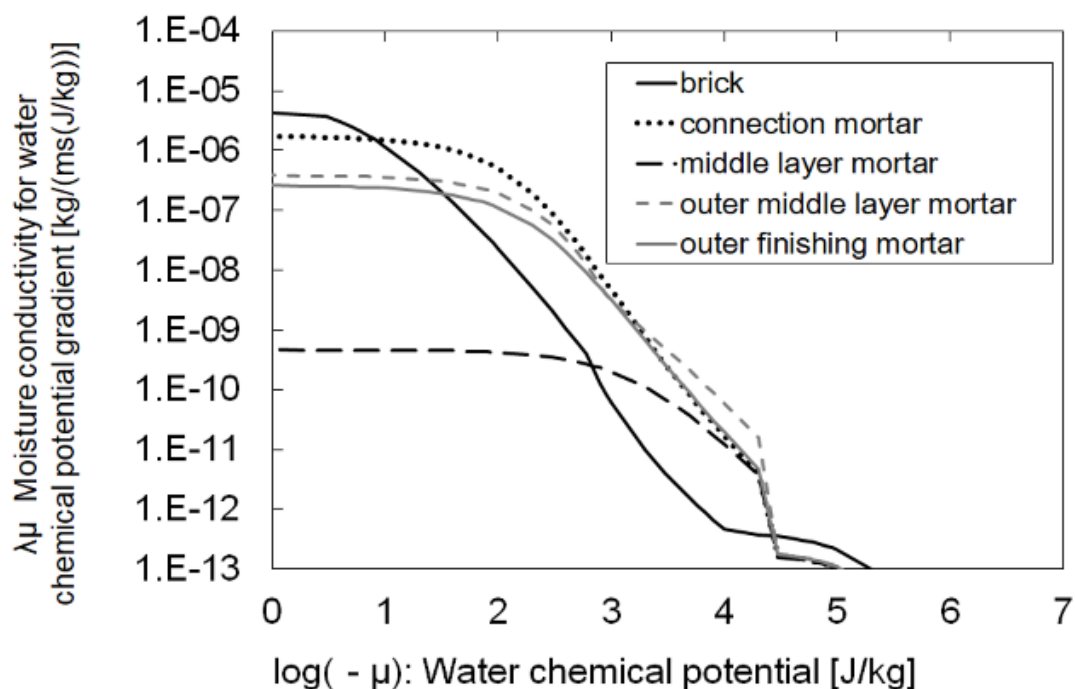


図 6.13 水分化学ポテンシャル勾配に対する水分伝導率

6-6. まとめ

第6章では、壁体の主要な構成材料であるレンガと目地モルタルの技法についてまとめた。レンガ・目地モルタル、2014年より西側外壁で使用されている外装材の空隙率、平衡含水率、吸水実験による水分拡散係数の同定を行った。また、得られた物性値と文献値をもとに平衡含水率曲線と水分化学ポテンシャルに対する熱伝導率、水分伝導率をまとめた。大聖堂で使用されている目地モルタルの水分伝導率は、現代の組積造で用いられる一般的な目地モルタルの水分伝導率より非常に大きく、このことが壁体の熱水分性状に大きく寄与しているものと推測される。

参考文献

- 6-1) Görçiz, G., 1996. Tuğla ve Kiremit Endüstrisi Kısa Tarihçesi. 1. Tuğla ve Kiremit Endüstrisi, Tukder Tuğla ve Kiremit Sanayicileri Derneği, 16-18 (Yıl 1).
- 6-2) Dalkılıç, N., and Nabikoğlu, A., 2017, "Traditional manufacturing of clay brick in the historical buildings of Diyarbakir (Turkey)", *frontiers of Architectural Research*, 4, pp.346-359, <http://dx.doi.org/10.1016/j.foar.2017.06.003>
- 6-3) Mainstone, R. Hagia Sophia: Architecture, Structure and Liturgy of Justinian's Great Church, Thames and Hudson, London, pp.221-223, 1964

- 6-4) Marcus Vitruvius, Ten Books on Architecture, Book II, translated by Morris Hickey Morgan, New York :Dover Publications Inc, 1960, p. 45.
- 6-5) Livingstone, R. A., 1993, Materials analysis of the Masonry of the Hagia Sophia Basilica, Istanbul, Transactions on the Built Environment vol 3, Wit Press, ISN 1743-3509
- 6-6) Hasan Boke, Sedet Akkurt, Basak Ipekuglu, Elif Ugurlu, “Characteristic of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters”, Cement and Concrete Research, 36, (2006), 1115-1122
- 6-7) G. Binda, L. Baronio, and N. Lombardini, The Role of Brick Pebbles and Dust in Conglomerates Based on Hydrated Lime and Crushed Brick, Seventh North American Masonry Conference, University of Notre Dame, Indiana, 1996.
- 6-8) Güner, A. and 1986. The history and properties of Khorasan mortar and concrete
- 6-9) 中村泰人、松尾陽、松本衛、土屋喬雄、橘秀樹、宮田紀元：新建築学大系 10 環境物理、彩国社、p110
- 6-10) Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, Michael Kappl, 界面の物理と化学、鈴木祥仁、深尾浩次共訳、丸善出版、p242
- 6-11) 日本建築学会：湿気物性に関する測定基準・同解説、2001
- 6-12) 河田慧：ハギア・ソフィア大聖堂の壁画保存に関する研究, 京都大学工学部卒業論文, 2011
- 6-13) 早瀬礼子：ハギア・ソフィア大聖堂の壁画保存に関する研究, 京都大学工学部卒業論文, 2012
- 6-14) 小椋大輔・銚井修一：ガンマ線含水率測定装置を用いた発砲系断熱材の結露性状、日本建築学会大会学術講演梗概集 pp.385－386、2005
- 6-15) 小椋大輔：地下構造物の熱・湿気性状に関する研究、博士論文、2000
- 6-16) 日本建築学会：建築材料の熱・空気・湿気物性値、2007
- 6-17) 銚井修一、池田哲朗、新田勝通：エース環境工学Ⅱ-熱・湿気・換気-、朝倉書店、2003
- 6-18) 伊庭千恵美：多孔質建築壁体における水分の凍結・融解過程に関する研究、京都大学大学院工学研究科修士論文、2002
- 6-19) Kumaran MK (1995) IEA Annex 24, Final Report, Vol. 3, Task 3 Material Properties
- 6-20) M.K. Kumaran: A Thermal and Moisture Transport Property Databases for Common Building and Insulating Materials, Final Report from ASHRAE Research Project 1018-RP, 2002
- 6-21) M.K. Kumaran, 建築材料の熱・空気・湿気物性、日本建築学会誌、丸善、pp23－27、2001
- 6-22) Catalogue of Material properties(upgraded version), Report Annex XIV, p2.6

第7章 熱水分同時移動解析による第2コーニスの壁体の高含水率要因とその対策に関する検討

7-1. はじめに

第4章で示した室内温湿度と相図の比較から、第3章の定点カメラによる観察で見られたような第2コーニスの壁体室内側表面における硫酸ナトリウム塩の析出、溶解は室内の温湿度環境のみでは説明ができず、壁体外側からの水分浸透等でより壁体内が高湿状態すなわち高含水にならないと起こり得ないことが明らかになった。また含水率と内装の劣化状態の比較から高含水率の箇所は概ね内装の剥離を伴う重篤な劣化が生じやすいことが確認されたことから、水分の浸透が劣化に大きく影響しているものと考えられる。一方で、壁体内部が高含水となる状態を回避することが可能ならば、現在大聖堂で主に発生している硫酸ナトリウム塩の析出、溶解サイクルを抑えることができることになり、結果として塩析出による内装材の剥落の有効な対策になり得る。

そこで第7章では、劣化の顕著なエクセドラ部の壁体を対象に大聖堂の内外の周辺微気候や第6章で作成した熱・水分物性値を考慮し、壁体の熱、湿気性状を再現可能な数値解析モデルを構築する。構築したモデルは第4章で示した含水率測定の結果と比較し妥当性を検証する。

さらに構築したモデルを用いた熱水分同時移動解析を行い、周辺微気候や壁体構成の観点で、塩析出に影響を与えていると考えられる第2コーニスの壁体の高含水率の要因を検証する。

まず第4章の第2コーニスにおける壁体の室内側表面の含水率計測結果から分かった方位や場所による含水状態とそれに伴う劣化状態の違いに影響を与える因子を解明するため、日射量や壁面降雨量の違いが壁体の含水率に与える影響を検討する。また2013年の夏から2014年の夏にかけて実施した外装再施工の効果を検証するため、施工前後の含水状態の変化を数値解析によられた結果から比較を行う。また現在の壁体が高含水状態であることを考慮したうえで、適切な外装材料について検討を行った。

7-2. 壁体の熱水移動解析モデルの概要

7-2-1. 数値解析モデルの幾何学形状および壁体構成

本研究では大聖堂の中でも特に劣化が著しい第2コーニスのエクセドラ部の壁体を対象に2次元の解析を行う。図7.1に解析対象とする領域を、図7.2に解析モデルの幾何学形状を、壁体構成および境界条件の模式図を示す。厚さ3mmの漆喰と厚さ3mmの鉛屋根については、熱、湿気の移動に関する抵抗として取り扱う。既往研究^{7-1, 2, 3)}によりレンガと目地モルタルの界面の接触状態が水分移動に影響を及ぼし、隙間が存在する場合それが抵抗として作用することが指摘されているが、本解析では、レンガと目地モルタル界面は完璧に接触しているものとして扱う。この仮定は液水移動を過大に評価する可能性があるものの、文化財への影響を評価する上では、より安全面での評価となることから問題はないと考えている。

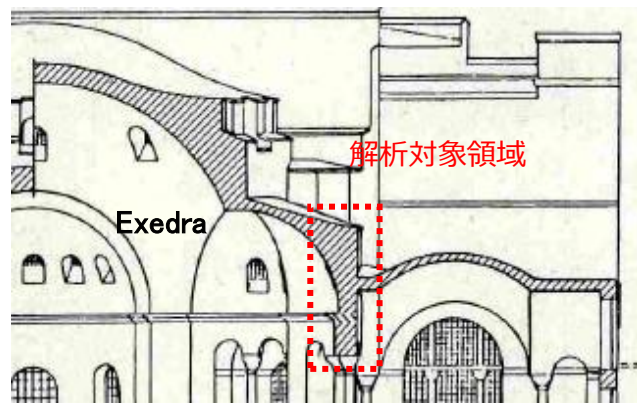


図7.1 解析で対象とする領域^[7-1]

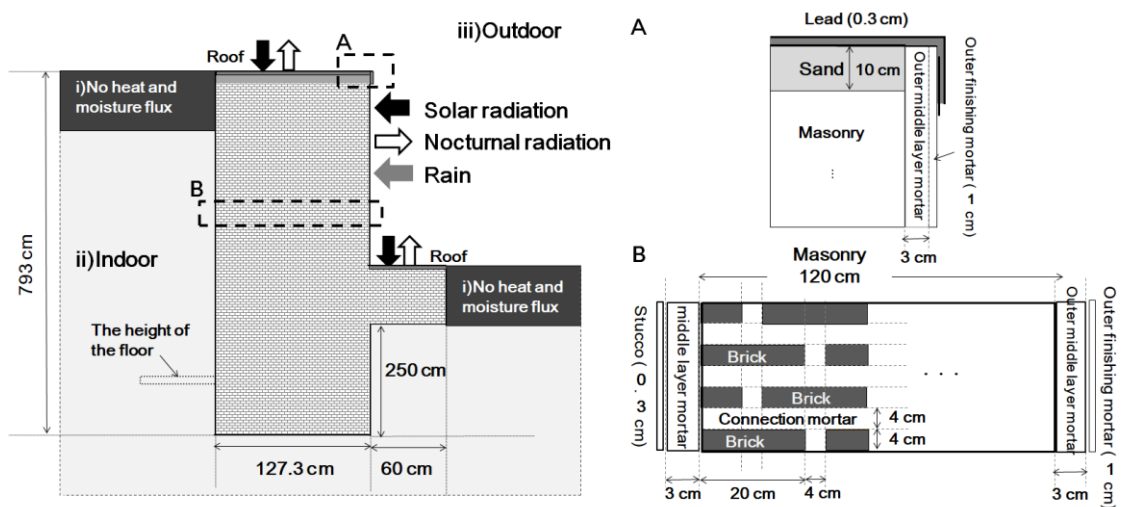


図7.2 解析モデルの壁体構成と境界条件の概要図

7-2-2. 数値解析モデルの初期条件と境界条件

壁の室内側と屋外側の境界条件は第3種の境界条件として、2012年9月26日から2013年9月25日までの期間に、大聖堂の内外において30分間隔で測定した温度と相対湿度の値を用いる。

7-2-2-1. 日射と夜間放射

大聖堂の屋外南東側に設置した気象観測装置(図2.7)で測定された水平面全天日射量から、直散分離し、そこから方位による壁面への鉛直面全天日射量を算出した。なお、直散分離の計算は、式(7.1)に示す直達日射量に関する Bouguer の式⁷⁻⁴⁾と式(7.2)に示す天空日射量に関する Berlage の式⁷⁻⁵⁾を用い、水平面全天日射量の測定値に一致するように大気透過率を補正することにより行った。

$$\text{Bouguer の式} \quad J_{dn} = J_0 P^{\frac{1}{\sin h}} \quad [\text{W/m}^2] \quad (7.1)$$

$$\text{Berlage の式} \quad J_{sn} = \frac{1}{2} J_0 \sinh \frac{1 - P^{\frac{1}{\sin h}}}{1 - 1.4 \ln P} \quad [\text{W/m}^2] \quad (7.2)$$

ここで、 J_{dn} : 地表面での法線日射 (W/m^2)、 J_{sn} : 水平面天空日射量 (W/m^2)、

J_0 : 太陽定数 (=1353) (W/m^2)、 P : 太陽透過率、 h : 太陽高度

また夜間放射量 J_{ehc} [W/m^2]を上述の2012年9月26日から2013年9月25日の1年間の温湿度の測定値を使用し計算した。計算には以下の(7-3)式に示す Brunt の式⁷⁻⁶⁾を雲量補正した(7-4)式を用いた。なお、雲量は5(快晴の場合は0、全天雲の場合は10)、雲高によって決まる修正定数は0.15(下層雲)として計算した。

$$J_{eh} = \sigma T_{out}^4 (0.474 - 0.075 \sqrt{f}) \quad (7-3)$$

$$J_{ehc} = J_{eh} \left\{ 1 - (1 - k) \frac{c}{10} \right\} \quad (7-4)$$

σ : Stephan-Boltzman 定数、 T_{out} : 外気温 [$^{\circ}\text{C}$]、 f : 水蒸気圧 [mmHg]

7-2-2-2. 壁面降水量

本章で着目している外壁の第2コーニスのエクセドラは地上から約30mの高さにあるため、地下水からの毛管上昇による吸水の影響を受けているとは考えづらく、雨水が主な水分供給源であると考えられる。また第4章で示した、鉛屋根の内部の砂の水ポテンシャルの

測定結果から、降水の変動と水ポテンシャルの増減に相関が殆ど無かったことから、現状としては屋根の隙間部分からの雨水の浸透の影響は少ないものと考えられる。したがって、本章では上部構造から壁体を伝って流下する雨水と風によって外壁面にもたらされる雨水(Wind Driven Rain)の2パターンを水分供給源として考慮した解析を行う。

a. 上部構造から流下する降水量の算定

写真7.1に大聖堂の上空写真を図7.3に屋根の模式図を示す。上部の屋根に降った雨が壁体を伝って流下する量は、屋根の幾何学形状を考慮し、以下に示す方法で算定する。

図7.3の屋根の模式図のハッチ部分に降った雨がエクセドラ鉛直壁面を流下すると想定し、(a)中央のドームの屋根、(b)半ドームの屋根、(c)エクセドラの屋根のハッチ部分の表面積をそれぞれ以下の様に算定する。

- (a) 中央のドーム(直径約31m)の円周角 30° の面積: 62.9m^2
- (b) 第2コーニス上部の半ドーム(直径約24m)の円周角 60° の面積: 99.4m^2
- (c) 第2コーニス、エクセドラの半ドーム(直径約12m)の半円の面積: 56.5m^2

1m^2 あたりの水平面降水量を p ($\text{mm}/\text{m}^2\text{h}$) とすると、ハッチ部分に降る降水量は(a)、(b)、(c)の和より $218.8p$ (mm/h) となる。

エクセドラの外壁面の表面積は外周が18.84m、高さが約4mであることから、 75.36m^2 であり、エクセドラの鉛直壁面に均一に雨水が流下すると仮定すると、エクセドラの鉛直壁面 1m^2 あたりの降水量は $218.8p/75.36 = 2.9p$ ($\text{mm}/\text{m}^2\text{h}$) となる。

このように、エクセドラの鉛直壁面に均一に雨水が流下すると仮定の下では水平面降水量の約3倍の雨水がエクセドラの鉛直壁面を流下すると考えられる。実際には、屋根に降った雨水は屋根の形状上エクセドラの隅角部に集中するため、エクセドラの隅角部では水平面降水量の3倍以上の量の雨水が流れ落ちることが予想される。しかしながら、仮に壁面を流れる雨水量として水平面降雨量の3倍の値を与えた時点で飽和状態に達しており、3倍以上の値を与えたとしても、計算結果にほとんど影響を与えない⁷⁻⁷⁾ことから、ここでは水平面降雨量の3倍の値を上部構造から流下する雨水の量として解析に用いることにする。

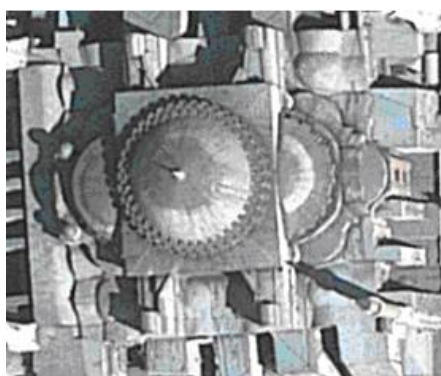


写真 7.1^[7-2] ハギア・ソフィア大聖堂の上空写真

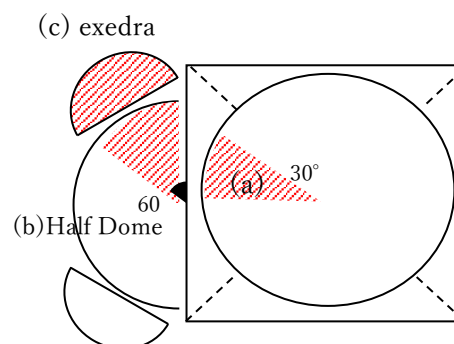


図 7.3 屋根の模式図 (一部)

b. 風による吹き降り雨 (Wind-Driven Rain) の算定

風によって鉛直壁面にあたる雨水(Wind-Driven Rain)の量は Wind-driven Rain の関係式によって導かれる。水滴のサイズが一定であり、風速が周辺の建物などの影響を受けず安定状態であるときには一般に式(7.4)が Wind-driven Rain の関係式として用いられる^{7-7,8)}。

大聖堂の屋外南東側に設置した気象観測装置で風向、風速の測定を実施しているが、その値は、調査時に吹き流しと熱線式風速計を用いた風向風速測定の結果および佐々木らの過去の測定⁷⁻⁹⁾とは対応していない。現地調査時の測定および佐々木らの測定では北からの風が卓越することが確認されており、大聖堂の南東部に設置した気象観測装置では大聖堂自体の影響を受け北側からの風を測定できていないものと考えられる。そこで本研究ではイスタブールの気象台の内、比較的大聖堂に近くかつ調査時の風向風速測定の結果と近い値であることが確認されたアタチュルク国際空港での測定結果を用いることにした。アタチュルク国際空港で2012年9月26日から2013年9月25日の期間に地上からの高さ34mの高さで測定された風速、風向(図2.10)を用いてエクセドラ鉛直面にあたる降水量を算定した。北を 0° として風向 θ_{wind} が $-56.6 \leq \theta_{wind} \leq 33.4$ の場合北西エクセドラ壁面に風由来の雨があたると考える。また比較のため北東エクセドラ、南東エクセドラ、南西エクセドラについても同様に鉛直面の降雨量を算定した。

$$R_{wdr} = \kappa \cdot U \cdot R_h^{0.88} \cdot \cos\theta \quad (7.4)$$

ここで R_{wdr} : 垂直壁面における降水量 [mm]

R_h : 水平面の降水量 [mm]

κ : WDR 係数[-] (一般的な値である 0.22 を使用)

U : 風速[m/s] (周辺建物の影響を受けない状態)

θ : 水平面上における風向と壁面の法線が為す角度[°]

図7.4に各エクセドラの鉛直面日射量とWDR量の計算値を示す。大聖堂では慣例的に各方位のエクセドラをアプシスを東側と仮定して名付けているが、建物の軸は時計回りに33.4度傾いているため、実際には北西エクセドラはほぼ北側を向いていることに注意が必要である。本研究では建物の傾きを考慮し、実際の方角でWDR量と日射量の計算を行っている。そのため図7.4においても正確な方位を示すものではなくあくまで各エクセドラの中央部にあたるWDR量と日射量として数値を示している。

年積算降雨時間は348時間であり、年積算水平面降水量は418.4(mm)である。方位別で見ると、北西部が年積算降雨時間および年積算降水量が最も大きく、降雨時間は水平面の60%程度であるが積算降水量は水平面より大きい。逆に北東部が年積算降雨時間、年積算降雨量ともに最も小さく、年積算降雨量は北西部の10%程度である。

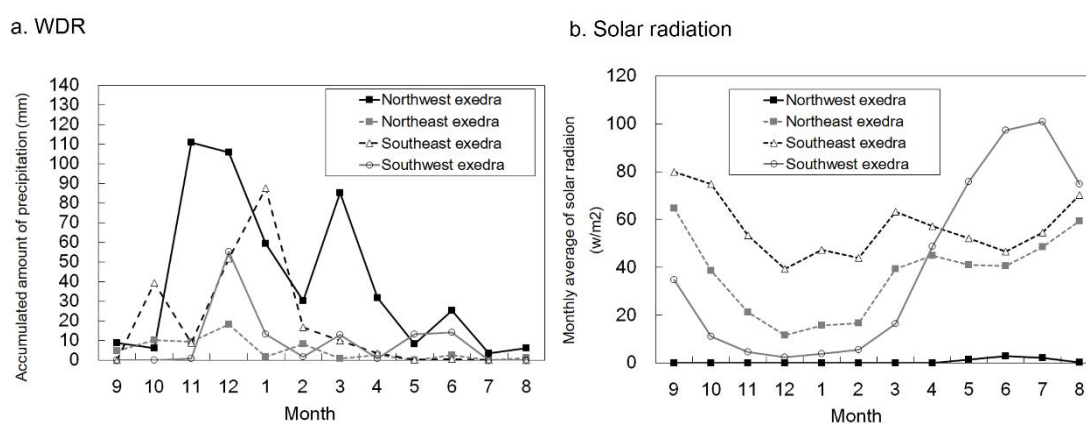


図7.4 月積算WDR量(左)と月積算日射量(右)

(2012年9月26日～2013年9月25日)

7-3. エクセドラの方位と含水状態の関係

7-3-1. 計算条件

西側の外装再施工前においても、東側の壁には外装材で覆われていたが、方位による潜在的な劣化リスクを検証するために、壁体構成を同じにし、外装が無い壁体を対象に比較検討を行う。ここでは、方位の違いを引き起こす要因として、日射量とWDRの影響を想定し、表7.1に示す条件で解析を行った。まず、Case1とCase2では、日射量の違いが壁の含水状態に与える影響を検証するため、日射量が最も少ない北西側のエクセドラと最も日射量が多い南東側のエクセドラを対象に、壁面を流下する雨水を水分供給源として考慮した計算を行う。また、Case3～6では、日射量に加え各方向のWDR量の違いが壁体の含水状態に与える影響を検討するため、それらを考慮した数値解析を行う。いずれの解析も周期定常状態が得られるまで計算を行った。

表 7.1. 計算条件

	Solar radiation	Exterior	Rain load
Case 1	Northwest exedra	×	Runoff
Case 2	Southeast exedra	×	Runoff
Case 3	Northwest exedra	×	WDR (Northwest exedra)
Case 4	Southwest exedra	×	WDR (Southwest exedra)
Case 5	Southeast exedra	×	WDR (Southeast exedra)
Case 6	Northeast exedra	×	WDR (Northeast exedra)

7-3-2. 西側壁体の含水率の測定値と計算値の比較による妥当性の検証

方位による劣化リスクの検討に先立ち、外装材を除去した西壁を対象に含水率の実測値と計算値を比較することで、数値解析の妥当性を検証する。表 7.2 に、壁の底面から 1 m の高さにおける、室内側表面近傍の含水率の年間の最大値、最小値、平均値を示す。この高さは 4 章で示した TDR 含水率計によって含水率計測を行った高さに相当する。また下記に示す含水率の計算値は、TDR 含水率計の測定結果に影響を及ぼす領域に合わせて、室内側表面から 7cm までの深さの値を平均したものである。

上部の屋根構造から流れ落ちる雨水の流下の影響を受けやすい北西エクセドラの隅角部の測定値と計算値を比較すると、測定値は 15.0~25.0Vol% であり、計算値は年間で 28.3~31.3Vol% の間で変化している。計算値の方が測定値より全体的に値が高いが、内表面近傍の含水率が季節にかかわらず常に高い状態で維持されている状況はどちらも変わらず、エクセドラの壁の水分挙動を概ね再現できていると考えられる。計算値が実測値よりも高くなる理由としては、屋外側表面から浸透した雨水が、数値解析で想定している屋外側から室内側への方向だけでなく、それに直交する方向にも実際には浸透していること、つまり 3 次元的水分移動が考慮できていない点が一因として考えられる。

同様に WDR による水分供給の影響を受ける箇所についても実測値と計算値の比較を行う。写真 7.2 に示すように、北西エクセドラには 3 つの窓があり（第 4 章の図 4.10 に示している位置番号 100-99.5、99-98.5、95.5-95）、この部分では上部構造からの流下する雨水の浸透は生じないため、窓の間の領域は WDR の影響を最も反映することになる。北西エクセドラの窓の間の位置の含水率の実測値は 17.0-24.5Vol% である。WDR を考慮した Case 3 の計算値は 24.8-25.9Vol% で変化しており、実測値より若干高いがほぼ一致している。また、南西エクセドラには位置番号 7-7.5、8.5-9.0、10.5-11 の箇所に窓が存在しており、窓の間位置の含水率の実測値は 5.5-6.6Vol% であった。一方、南西エクセドラの WDR の影響を受ける場所を想定した Case 4 の計算値は、それより数値が若干低いものの、傾向は似ている。

以上の比較から、主に壁内の三次元的な水分移動が考慮されていないことにより実測値と計算値に若干の差はあるものの、含水率が高い場所と低い場所の傾向は実測値と計算値で一致しており壁の方向や場所による含水率の違いを適切に評価できると考えられる。

表 7.2 壁体下部から 1m の高さにおける年間の含水率の最大、最小、平均値
(表中の含水率は表面から深さ 7 cm までの平均値)

		Case 1: Northwest exedra runoff	Case 3: Northwest exedra WDR	Case 4: Southwest exedra WDR
含 水 率 [Vol%]	最小	28.3	24.8	3.02
	最大	31.3	25.9	3.34
	平均	29.9	25.4	3.2



写真 7.2 北西エクセドラの外観 (2011 年 9 月)

7-3-3. 日射と WDR が壁体の含水率上昇に与える影響

図 7.5 に、北西エクセドラ (Case 1) と南東エクセドラ (Case 2) の水分飽和度の季節による変化を示す。材料によって含水率が異なることから、含水率では壁体の空間的な濡れの程度を把握しづらい。そこで、壁体内での水分の分布を議論する際は含水率と材料の飽和含水率の比である水分飽和度で示す。また図 7.6 に WDR を考慮した場合 (Case 3-6) の各エクセドラの壁体の季節による水分飽和度の変化を示す。

エクセドラの壁はレンガと目地モルタルを主体に構成されているが、第 6 章で示した通り大聖堂で使用されている目地モルタルは、現代の一般的なモルタルが水分移動の抵抗として作用するのとは異なり、水分拡散係数が高く、液水をよく通す特性を有するため、壁体は非常に湿った状態となる。飽和度の年間の変化は壁の上部ほど大きく、雨季である冬から春にかけては高く、乾季である夏から秋にかけては低くなっており、降水量が少なく気温が高い季節には外面から蒸発が促進されていると考えられる。一方、壁面下部の飽和度の季節的な変化は小さく、年間を通してほぼ飽和状態を維持していることが分かる。その他の数値条件においても、同様に壁下部の含水率の季節変化が小さいことが確認されたことから以下では、主に屋外条件の影響を受けやすい壁上部の含水率の計算結果について述べる。

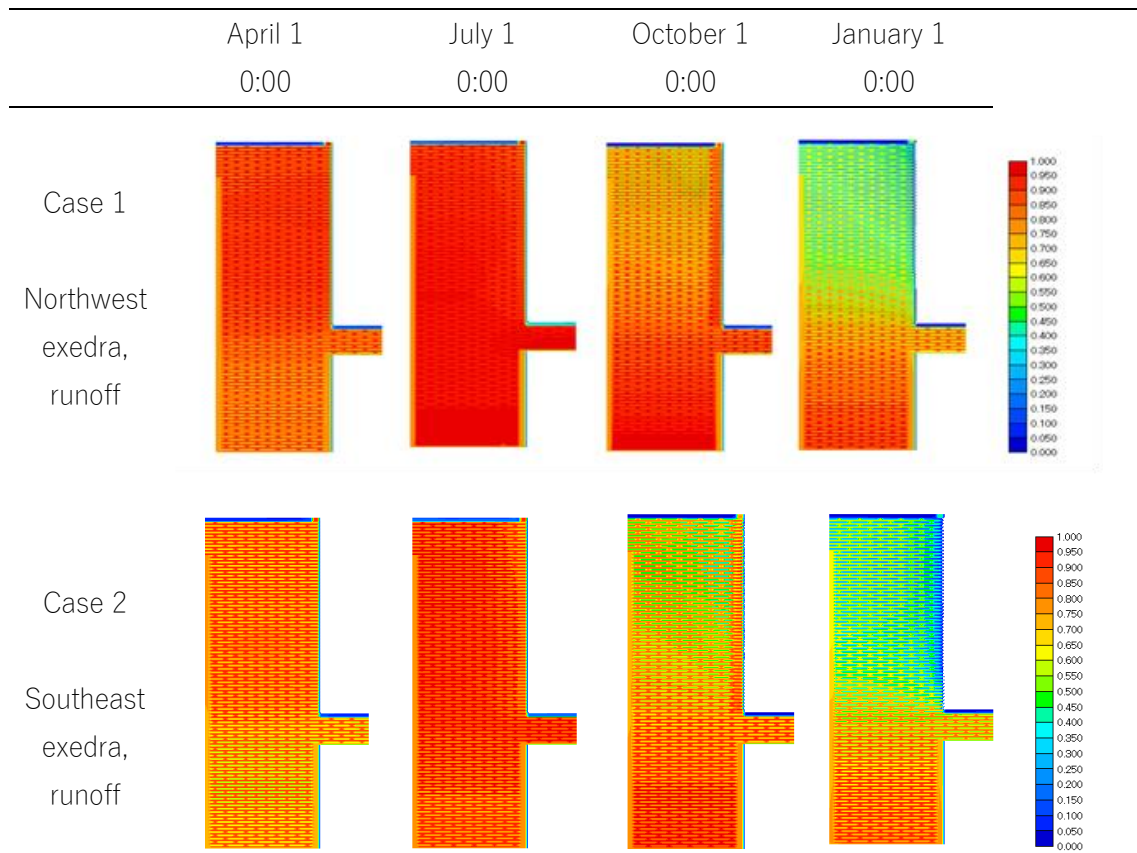


図 7.5 北西エクセドラ (Case 1) と南西エクセドラ (Case 2) の水分飽和度の季節による変化

第 1 部: 歴史的組積造建築における塩類風化の実態と対策

第 7 章 熱水分同時移動解析による第 2 コーニスの壁体の高含水率要因とその対策に関する検討

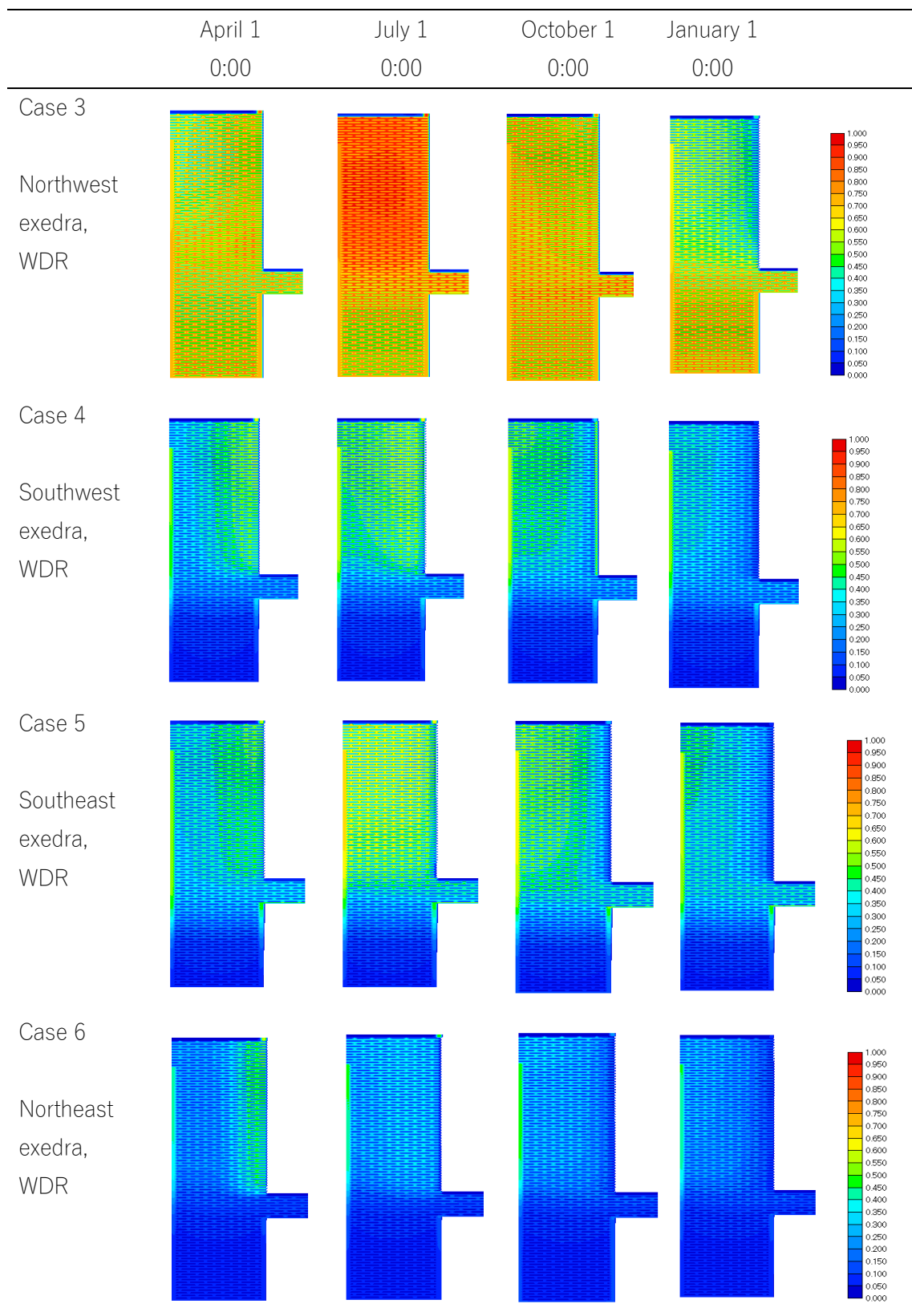


図 7.6 WDR を考慮した場合の各エクセドラの水分飽和度の季節による変化

図7.7 および図7.8に、それぞれ壁上部（底部から5m）と下部（底部から1m）における含水率の年間変動を示す。なお表7.2に示したものと同様に、TDR含水率センサーの感知可能な深さに対応するように、室内側表面から深さ7cmまでの領域の含水率を平均したものを示している。

まず方位による日射量の違いが壁体内の含水率に与える影響を検討するため、日射量が最も少ない北西エクセドラ（Case 1）と最も多い南東エクセドラ（Case 2）を対象に、外壁面に上部構造から流下する雨水を水分負荷として与えた場合の計算結果を比較する。図7.7より壁上部（底面から5m）では、北西エクセドラ（Case 1）と南東エクセドラ（Case 2）を比較すると、南東エクセドラ（Case 2）の含水率は、日射の影響で壁体の温度が北西エクセドラよりも高くなり水分蒸発量が増加するためか、11月の含水率は北西エクセドラよりも約3Vol%低い。しかし、2月、3月の含水率値はいずれも飽和状態であった。また、図7.8より壁の下部（底面から1m）では、北西エクセドラ（Case 1）の含水率は年間で28.3~31.3Vol%の値で推移し、南東エクセドラ（Case 2）では27.3~29.9Vol%で変化しており、若干南東エクセドラの方が低いもののほぼ同じである。このことから、日射量の違いが含水率に与える影響は小さく、壁面を流下する雨水は方位に関係なく壁体の含水率上昇に寄与していると考えられる。

次に、風による吹き降り雨（WDR）の方位による違いが、壁体の含水率に与える影響について検討する。北西のエクセドラ（Case 3）の含水率が最も高く、特に5月から10月にかけては上部構造から流下する雨水を考慮した場合であるCase 1と同等の値となる。これは、降水量の多い冬に北風が卓越するため、北西エクセドラには風による吹き降り雨（WDR）の量が多いためである。南東エクセドラ（Case 5）の壁体の含水率は、北西エクセドラの次に高く、1月末から3月にかけては降水により含水率が6%増加している。一方、南西エクセドラ（Case 4）および北東エクセドラ（Case 6）の場合は、壁体の含水率が低い。図7.7より北西側のエクセドラでは、壁底部の目地モルタルの水分飽和度が80%まで上昇しており、浸透した雨水が壁底部まで溜まっているといえるが、他のエクセドラでは水分飽和度の上昇は壁の上部に限定されていることが分かる。

図7.9に室内側表面での年積算蒸発量を示す。図より壁体を浸透する降水量が多いほど、壁体下部で蒸発が集中しやすいことが分かる。

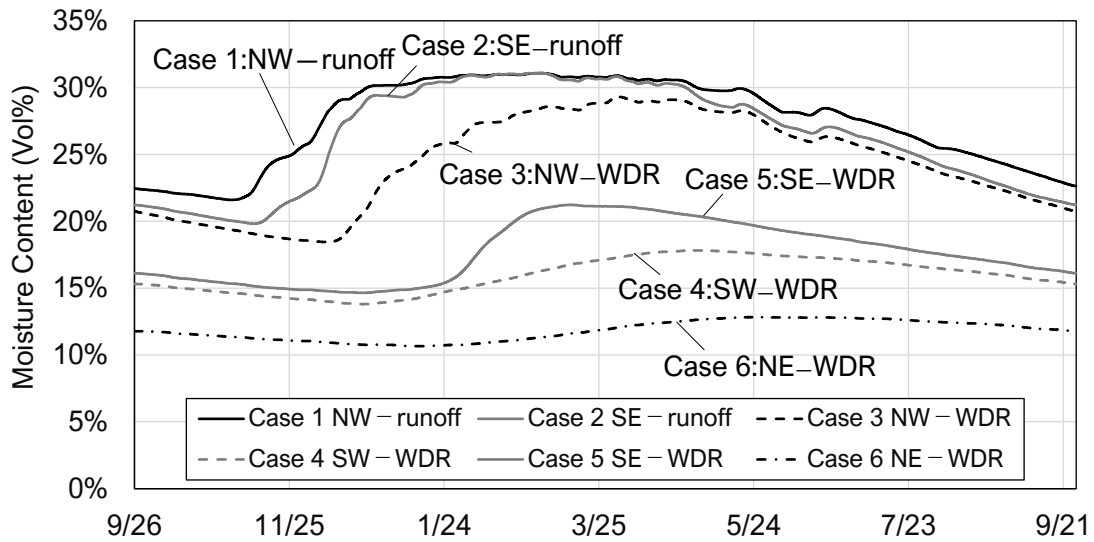


図 7.7 壁上部（底部から 5 m）における年間の含水率の推移

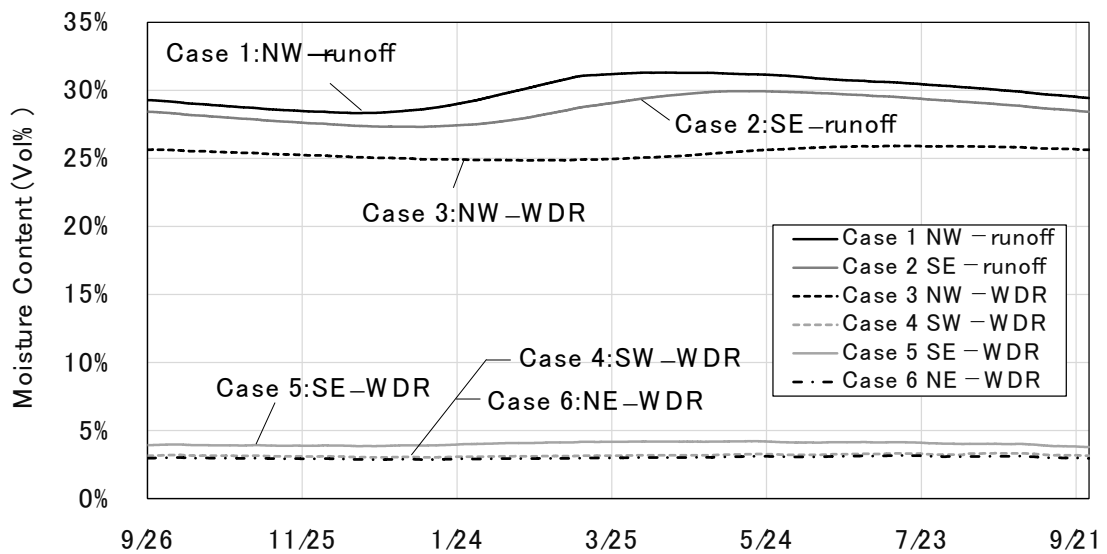


図 7.8 壁下部（底部から 1m）における年間の含水率の推移

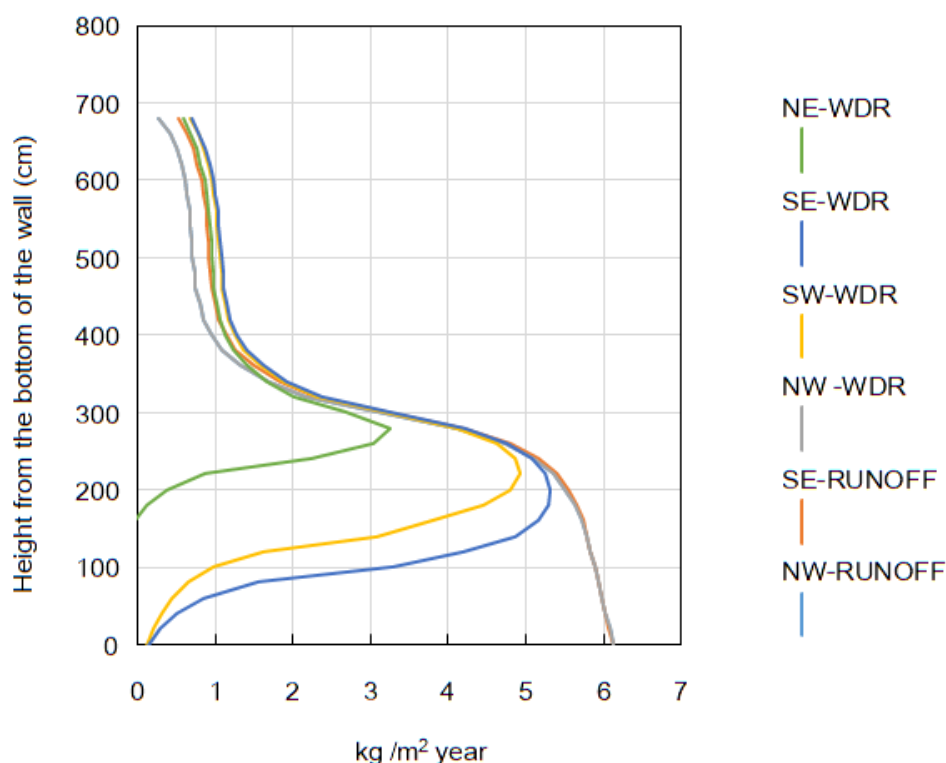


図 7.9 室内側表面での年積算蒸発量

7-3-4. 第2コーニスにおける高含水率の要因に関する考察

次に、第4章に示した第2コーニスの内壁表面の含水率の測定結果が、方位や場所により違いが見られた要因について、ここまでの解析結果を踏まえて考察する。

第4章に示した第2コーニスの内壁表面の含水率の測定結果から得られた方位や場所による含水率の特徴を以下にまとめる。

- 雨水の流れが集中する隅角部は方位に関わらず含水率が高かった。
- 南西エクセドラと北東エクセドラの含水率は、隅角部とそれ以外の部位の含水率とは明確に異なっていたが、北西側のエクセドラと南東側のエクセドラの含水率は、隅角部とそれ以外の部分の含水率との差が比較的小さく、広範囲にわたって高い値となっていた。

図 7.5、図 7.7、図 7.8 に示した北西エクセドラ (Case 1) と南東エクセドラ (Case 2) の解析結果から、上部構造から壁面を使って流下する雨水の影響を考慮した場合、日射量の差に関係なく高含水状態になること、また日射量による差は小さいことが分かった。この結果は方位によらず全てのエクセドラにおいて隅角部の含水率が高くなったことと対応している。このことから上部構造から壁面を使って流下する雨水の浸透が、壁体の水分状態に与える影響は非常に大きく、水分浸透に伴う塩の溶解と析出を抑制するためには、方

位に関係なく全てのエクセドラにおいて隅角部の雨水の流下もしくは浸透を抑制するための対策を講じる必要があると考えられる。

次に方位によって高含水状態になる範囲に違いがみられた要因について考察する。

日射量の最も少ない北西エクセドラ(Case 1)と最も多い南東エクセドラ(Case 2)の比較により、日射量の違いが含水率に与える影響は小さいことが確認された。

風による吹き降り雨(WDR)を考慮した場合の計算(Case 3)により(図7.6-7.8参照)、北西エクセドラにおけるWDRの影響は非常に大きく、上部構造から壁面を使って流下する雨水の浸透(Case 1)と同程度であることが確認された。このことは北西エクセドラで広範囲にわたって高含水状態が確認されたことと対応している。一方、その他のエクセドラに関しては含水率の上昇は壁体の上部では多少みられるものの下部まで水分の蓄積は生じていない。よって、北西エクセドラで広範囲に渡って高含水率が確認されたのは、雨期である冬場に北風が卓越し、その部位の風による吹き降り雨(WDR)の量が多いことが一因として考えられる。以上のことから北西エクセドラに関しては隅角部に集中する上部構造から流下する雨水に対する対策のみならずWDRに対する対策も必要になるため、壁全面に対して水分の浸透を抑制する対策が必要になると考えられる。また北東エクセドラと南西エクセドラにおいて隅角部とそれ以外で明確に含水率の差が見られた要因としては、WDRが内表面近傍の含水率上昇を引き起こすほど大きくないことが挙げられる。最後に北西エクセドラ同様に広範囲に渡って高含水率の領域が確認された南西エクセドラに関してだが、南西エクセドラは北西エクセドラに次いでWDRによる水分供給が多く、壁体上部においては室内側表面近傍の含水率上昇が確認された。一方測定を行った高さに相当する壁体下部では室内側表面近傍における含水率の上昇は見られず、数値解析の結果からは広範囲で高含水率が確認された理由は説明できない。図7.6より、ある程度の高さまでは内表面近傍で含水率の上昇がみられているが、測定位置はちょうど含水率の上昇が生じる境界付近の高さに相当するため、3次元性を加味し上部構造から流下する雨水の影響も考慮することで測定値と同様に高含水率の結果が得られる可能性がある。しかしながら、南西エクセドラについては、屋根と壁体の接合部分の隙間の影響など、本研究で検討できていない壁体内の未知のクラック等による水みちが存在する可能性も考慮し慎重に検討する必要があるだろう。

なお第3章において定点観察によって硫酸ナトリウムの消失が5月に発生したことを示したが、これは数値解析で壁体下部の含水率が最も高くなる時期と一致しており、5月の硫酸ナトリウム塩の消失は水分浸透に伴う塩の溶解によるものである可能性が高い。このことから、硫酸ナトリウム塩の溶解、析出とそれに伴う内装材の剥離は、壁体への水分浸透を適切に抑制することにより、抑制できる可能性が高いといえる。

7-4. 2013年～2014年にかけての西側壁体の外装再被覆に伴う壁体の水分状態の変化に関する検討

7-4-1. 計算条件

2013年の夏から2014年の夏の約1年かけて実施された西側外壁の外装再被覆が、壁体の含水率に与えた影響を検討するため、外装被覆に相当する外装仕上げモルタルと外装中間モルタルを考慮した数値解析を行う。ここでは雨水の影響を受けやすく、壁全体に対策が必要と考えられる北西部のエクセドラを対象に検討を行う。

Case 7と8は上部構造から流下する雨水とWDRをそれぞれ考慮した計算である。また実際に外装施工前後の変化を考慮するため、初期条件としてCase 7では外装がない壁体モデルで、上部構造からの雨水の流下を考慮したCase 1の9月26日における計算結果を、Case 8では外装が無い壁体モデルでWDRの影響を考慮したCase 3の9月26日における計算結果を初期条件として10年間の計算を行った。

表 7.3 計算条件

	位置	外装	日射	降水
Case 7	Northwest exedra	2013年の西側外壁の再被覆 に使用された外装材	Northwest exedra	Runoff
Case 8	Northwest exedra	2013年の西側外壁の再被覆 に使用された外装材	Northwest exedra	WDR

7-4-2. 結果と考察

図 7.10 に外装再被覆後の10年経過後の北西エクセドラの水分飽和度の季節による変化を示す。また図 7.11 に外装施工後10年度の壁の上部(壁の底面から5m)と下部(壁の底面から1m)における内表面から深さ7cmまでの含水率の平均値の年変動を示す。外装材を施工したCase 7(上部構造からの雨水の流下を考慮)とCase 8(WDRを考慮)は、外装仕上げ材がない場合のCase 1(上部構造からの雨水の流下を考慮)とCase 3(WDRを考慮)に比べて含水率が低下し、外装の再被覆に伴い、雨水の浸透量が少なくなったといえる。上部構造から雨水の流下が集中する場所を想定したCase 1とCase 7を比較すると、含水率は最大で4Vol%減少したものの、外装施工後のCase 7の年間の推移を見ると壁体の上部下部ともに30Vol%まで含水率が上昇する時期が存在する。この値は外壁仕上げ材を使用していないCase 1の最大の含水率とほぼ同じ値であり、この計算結果は10年後のほぼ周期的定常状態に至っている状態といえることから、これ以上の含水率の低下は見込めない。従って、2013年に施工した外装仕上げ材では上部構造から流下する雨水の浸透を十分には抑制できていないと考えられる。

次にWDRの影響を受ける箇所について、外装材の施工前後の変化を検証する。図 7.11

に示す通り、外装材を再被覆した Case 8 の場合、壁体下部（底面から 1 m）の含水率は、外壁仕上げ材がない Case 3 と比較して、通年通して約 5 Vol% 減少している。しかしながら、壁体の上部（底面から 5 m）の含水率は、明確に降水量の多い冬から春にかけて含水率が上昇し最大で 28Vol% に達しており、外装施工前の含水率との大きな差はない。これらの結果から、2013 年から 2014 年に実施した西側外装の再被覆は、含水率の低下に一定の効果はあるものの、その効果は限定的であり、北西エクセドラにおける上部構造からの流下する雨水と WDR の浸透を抑制するには対策としては不十分であると結論づけられる。

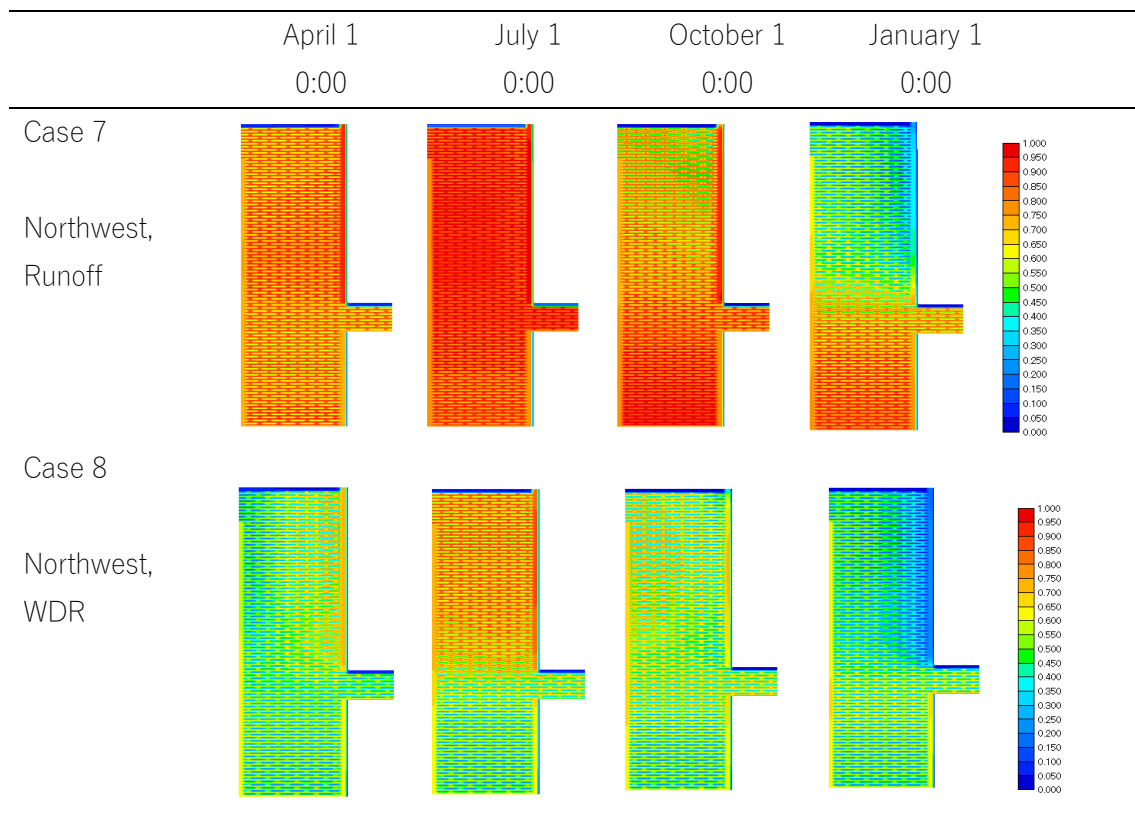


図 7.10 外装再被覆から 10 年後の北西エクセドラの水分飽和度の季節による変化

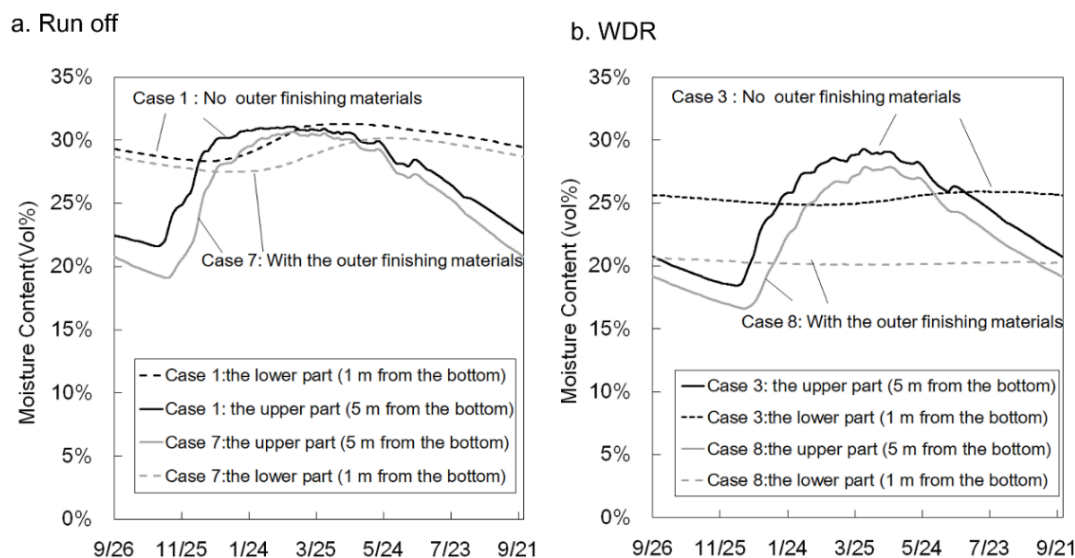


図 7.11 北西エクセドラの外装被覆前後の室内側表面近傍の含水率の年変動の変化
(左: Case 7—上部構造から流下する雨水 右: Case 8—WDR)

7-5. 雨水の浸透を抑制するための適切な外装の施工方法に関する検討

7-5-1. 計算条件

前節の検討により、現状の外装施工は雨水の浸透を抑制するには不十分であり、追加の対策が必要である可能性が高いことが分かった。壁面に流れる雨水の量を減らすための対策としては、一般には雨どいの使用や軒先の延長などが挙げられるが、文化財を扱う場合には、そのオーセンティシティに大きく関係する建物の外観に影響を与えるこのような対策は困難である。そこで、本研究では、外装材の水分物性を変更することや外装材に撥水剤を塗布することによる雨水の浸透抑制や壁体の乾燥に影響を及ぼす水蒸気の透過特性の違いを考慮した解析により検討を行う。Case 9 は、西側外壁に現在使用されている外装仕上げ材より液水を通しづらい材料の使用を想定して、水分拡散係数 (D_w) を 2013 年の再被覆で用いられた外装仕上げ材の 0.01 倍として計算を行う。Case 10 では、外装材に撥水剤を塗布することを想定し、湿気伝達率と壁面に当たる雨水の量を 0 にして計算を行う。Case 11 では、含浸封孔材のような水蒸気の透過性を維持しながら液水の浸透のみを抑制できる材料を外装材に含浸させることを想定して、壁面に当たる雨水の量を 0 にしつつ湿気伝達率の値を変化させない場合の解析を行った。いずれの計算ケースも北西エクセドラを対象とし、上部構造からの雨水の浸透を考慮した Case 7 の 9 月 26 日の結果を初期条件として 10 年間の計算を行った。

7-5-2. 結果と考察

図7.12にCase9、10、11といった追加の水分浸透抑制策を実施した後の経年に伴う水分飽和度の変化をそれぞれ示す。なお本解析では、年間のうち壁体が最も乾燥している時期に相当する9月26日を初期条件とし、追加の対策を実施したあとの経過を検討しているため、壁体の水分浸透抑制の観点では理想的な状況について検討していることになる。

図より、2013年に使用した材料より液水を通しにくい材料の使用を想定したCase9では年が経るにつれて含水率が徐々に上昇し、10年後には追加の対策前より壁体の全体にわたって高含水率になった。この計算ケースでは浸透する水分の量は抑えられる一方で、レンガや目地モルタルよりもはるかに水分が浸透しづらいため一旦浸透した水分は屋外側で排出されにくくなっている。実際にCase7では組積に到達した水分の94%が屋外側で排出できるのに対し、Case9では組積に到達した水分のうち73%しか排出できておらず、結果的に徐々に含水率が上昇する結果となった。撥水剤を塗布した場合を想定したCase10、含浸封孔材を外装材に含浸させた場合を想定したCase11では、数年かけて壁の乾燥が進行した。撥水材を塗布した場合を想定したCase10では、室内側の表面からのみ乾燥が進行したため、壁の下部から乾燥が進行した。一方、含浸封孔材を含浸させた場合のCase11では、屋外側の方が湿気伝導率が高いため屋外側でより乾燥が進んだため、壁の上部から乾燥が進んだ。

計算開始から10年後の室内面からの蒸発量を比較すると、いずれの検討ケースも差はなかったが、Case10では乾燥速度が遅いため、壁体が完全に乾燥するのに至るまでの室内側での累積蒸発量は含浸封孔材の使用を想定したCase11よりも大きいものと想定される。大聖堂の室内側表面の壁画を適切に保存することを主眼に考えると、剥離抑制の観点から室内側表面付近での水分の蒸発とそれに伴う塩分の析出をできるだけ少なくすることが望ましい。従って、Case11で示す含浸封孔材の使用が、今回検討したケースの中では最も適切な対策であると考えられる。

なお、Case11の対策における留意事項としては、比較的乾燥速度の速いCase11においても壁の下部(壁の底面から1m)の含水率は、壁の形状上、施工後10年経過しても13.1Vol%であり、壁が完全に乾燥するには10年以上の十分に長い時間を要する可能性がある。壁が乾く前に内装の修理を行っても再剥離のリスクが高く、このことを注意して、内装の修理時期を考える必要がある。

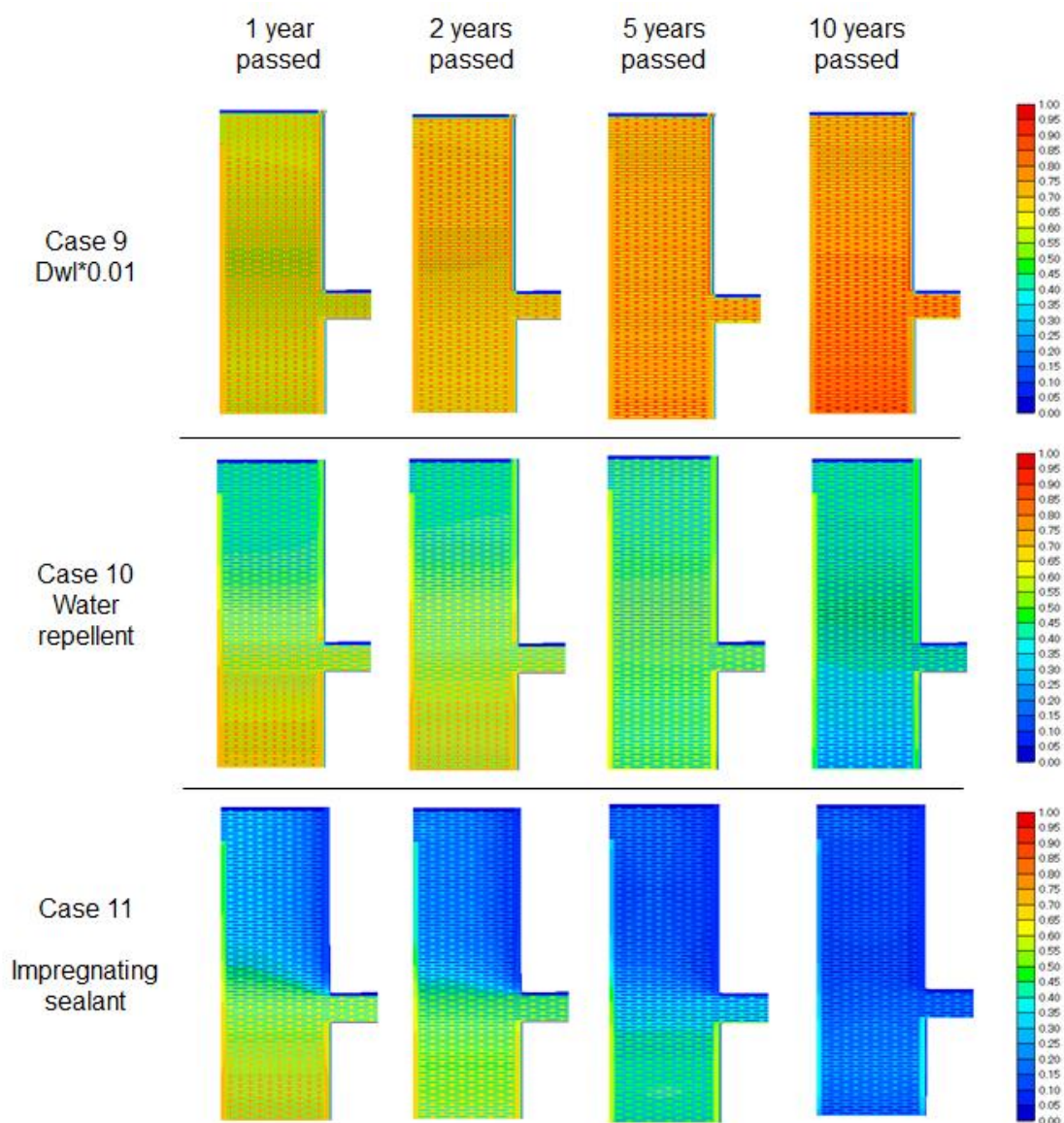


図 7.12 追加の水分浸透抑制策を実施した後の経年に伴う水分飽和度の変化
(9月26日 0:00)

7-6. まとめ

第7章では、塩析出に影響を与えていると考えられる第2コーニスの壁体の高含水率の要因を明らかにするため、劣化の顕著なエクセドラ部の壁体を対象に大聖堂の内外の周辺微気候や第6章で作成した熱・水分物性値を考慮し、壁体の熱、湿気性状を再現可能な数値解析モデルを構築した。

解析モデルの妥当性の確認は、第4章で示した北西エクセドラ、南西エクセドラの含水率の測定結果との比較により行われた。測定では壁の方向や外壁で雨水の流下が集中する箇所とそれ以外の箇所で含水率の傾向が異なっていたが、含水率が高い場所と低い場所の

傾向は実測値と計算値で一致しており、壁の方向や場所による含水率の違いを適切に評価できると考えられる。計算値と実測値の間に若干の差は、3次元の壁構造を考慮していないことが一因と考えられる。

上記の解析モデルを用いた検討により得られた結果は以下の通りである。

- 1) 大聖堂で使用されている目地モルタルは現在の一般的な目地モルタルとは異なり、透水性が高いため、屋外からの雨水が浸透の影響を受けやすく、壁の幾何学形状上特に壁の下部に蓄積した水は容易に排出できない。
- 2) 上部構造からの雨水の流下が集中する隅角部やそれ以外の箇所では壁面降雨量が異なり、これらの影響を考慮した解析を行った。その結果、方位や場所による壁面降雨量の違いと第4章の含水率測定で確認された方位や場所による含水率の違いに対応関係が確認された。特に北西側のエクセドラは、吹き降り雨(WDR)を考慮した場合の含水率の計算値が上部構造から流下する雨水を考慮した場合の含水率の計算値と同程度であったため、広範囲にわたって水分が蓄積され、それに伴い深刻な劣化が生じていると考えられる。したがって、北西エクセドラでは、上部構造からの雨水の流下が集中する隅角部のみならず壁体全体に対して雨水の浸入を抑制する対策をとる必要がある。
- 3) 2013年に実施された西壁外壁の再被覆に伴う壁体の含水状態について検討を行った。その結果、再被覆に使用したモルタルの浸透性は高く、再被覆から10年経過後も含水率の減少はわずかであることから水の浸入を抑制する効果は限定的であるという結論を得た。
- 4) 建築の外観を損なわない雨水浸透抑制策として、外装材、撥水剤、含浸封孔剤の使用後の含水状態の変化について検討を行った。今回検討した中では、水蒸気の透過(透湿率)を損なわずに液水の浸透を抑えられる含浸封孔剤の利用が壁体の乾燥に必要とする時間が短く、結果的に室内側表面における積算蒸発量を少なく済ませることができると考えられるため、最も適切な対策と考えられる。

ここでは大聖堂の劣化要因になっていると考えられる水分の浸透を抑制する方法について検討したが、解析で示した通り、大聖堂の巨大な壁体が乾燥するには長い時間を要する。乾燥する過程でそれに伴う塩の析出が生じることが考えられ、それによる劣化損傷に注意が必要である。特に第2コーニス壁面上部における内装の剥落片を礼拝や見学を行う地上階に落下する可能性が高く、そこに滞在する人の安全上の確保のために避けなければならない。このような問題を防ぐために、あえて第2コーニスの床付近での内装材の剥離を修復せずにそのままにしておくことで、その場所で蒸発を集中させることで壁面上部からの蒸発を抑制することも一案と考えられる。今後エクセドラの内装の修復が実施される可能性が高いが、蓄積した水分の安全な排出方法や、現状の壁体の熱水分性状を考慮したうえで適切な内装の修復方法については検討が必要であろう。

参考文献

- 7-1) Derluyn H, Janssen H and Carmeliet J (2011) Influence of the nature of interfaces on the capillary transport in layered materials, *Construction and Building Materials* 25: 3685–3693
- 7-2) Vereecken E and Roles S (2013) Hygric performance of massive masonry wall: How do the mortar joints influence the moisture flux?, *Construction and Building Materials* 41: 697–707
- 7-3) Zhou X (2020) Masonry brick-cement mortar interface resistance to water transport determined with neutron radiography and numerical modelling, *Journal of Building Physics*, DOI: 10.1177/1744259120908967
- 7-4) Abbot CG (1911) The Solar Constant of Radiation, *Proceedings of the American Society*, Vol. 50, No. 199, 235–245
- 7-5) Berlage HP (1928) Zur Theorie der Beugung einer horizontalen Fläche durch Tageslicht, *Met. Zeits.* 45
- 7-6) 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美：ハギア・ソフィア大聖堂の壁体の雨水の浸透が壁画の劣化に与える影響，日本建築学会環境系論文集 80 巻 2015 716 号，p. 1001-1011
- 7-7) Bert Blocken, Jan Carmeliet :A review of wind-driven rain research in building science, *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* 92, 2014, 1079-1130
- 7-8) 安福勝：垂直な外壁表面における降雨量を算定する経験式-その1. 障害係数に関する検討，日本建築学会大会学術講演梗概集(関東)，2011，161-162
- 7-9) 佐々木淑美、吉田直人、小椋大輔、石崎武志、日高健一郎：ハギア・ソフィア大聖堂外壁の劣化とその要因に関する調査，*保存科学*，52，pp. 303-312，2013

図表出典

- [7-1] Rowland J. Mainstone : HAGIA SOPHIA Architecture, Structure and Liturgy of Justinian's Great Church, Thames&Hudson、1988 (reprinted 2006)
- [7-2] Google map ホームページ <http://maps.google.co.jp/>

第8章 第1部の総括

8-1. 第1部のまとめ

本研究は大聖堂において文化財の保存と滞在者の安全性に対する問題になっている、塩析出に伴う壁画の剥落に対して、その劣化メカニズムを明らかにしたうえで、適切な保存対策方法を提案することを目的とする。大聖堂の塩析出による劣化には、1:劣化を引き起こしている塩類の特性、2:方位等の違いを考慮した屋外環境と大聖堂内部の環境、3:壁体構成や材料の物理的特性が影響していると考えられ、これらを総合的に考慮して、検討を行った。

各章で得られた結論を以下にまとめる。

第1章「序章」では、ハギア・ソフィア大聖堂の保存に関する研究や組積造建造物における熱水分性状に関する研究についてのレビューを行い、研究課題を整理した。

第2章「大聖堂の概要—歴史的変遷と壁体の劣化状態—」では、ハギア・ソフィア大聖堂の概要と第2コーニスの壁体の修復履歴について整理した。先行研究における指摘を踏まえると内装材の剥落は2008年の外装除去以前から生じていた問題であると言え、外装再被覆による問題解決の有効性については材料特性や施工された時期の影響も含め慎重な議論が必要であると結論付けた。また先行研究における指摘も踏まえて特に劣化の進行が顕著な第2コーニスを対象に検討を行うことにした。

第3章「大聖堂の劣化に影響する塩類とその特性」では、塩析出による劣化リスクに直結する壁体での塩の蓄積状況の把握と、塩析出と壁体の劣化の関係を整理し、以下の結果を得た。

1) 北西エクセドラの材料中に含まれる可溶性塩類の分析を行い、材料の室内側表面近傍に特に多量の塩類の蓄積が生じていることが確認された。

2) 大気降下物中の陰イオンは材料中で確認されたイオンと対応関係が見られた。硫酸イオンは海水の組成比から想定されるより多く存在し、イスタンブールの産業活動が硫酸イオンの濃度上昇に影響しているものと考えられる。

3) 北西エクセドラにおける調査時の析出状況の観察及び定点カメラを利用した定点観察により、塩の析出・溶解・潮解といった挙動と壁体の劣化の関係を整理した。複数種類析出している塩の中で硫酸ナトリウム塩および硝酸ナトリウム塩の析出箇所については経年変化が見られ、この2種類は劣化の進行に影響している可能性が高い。

4) 硫酸ナトリウム塩の析出箇所は、漆喰、中間モルタルの剥離を伴うような劣化部位と対応していること、硝酸ナトリウム塩の析出箇所は、ペイントの剥離を主に生じていることが分かり、塩の違いにより劣化部位や程度の違いがあることが確認された。

第4章「大聖堂の空間の温湿度環境および壁体の水分性状の測定による塩析出による劣化要因の検討」では、堂内の温湿度環境および壁体の含水状態から、第3章で劣化への関与が確認された硝酸ナトリウム塩と硫酸ナトリウム塩を対象に、これらの塩による劣化が生じている要因について検討を行った。

堂内の温湿度の測定と上記2種類の塩類の特性との比較により以下の結論を得た。

- 1) 堂内の身廊部の温湿度の分布は小さく温湿度環境の差が場所による劣化状態の差に影響を及ぼす可能性は小さいことが確認された。
- 2) 硝酸ナトリウム塩の析出と消失が生じた時期は、堂内の相対湿度の変化により析出と潮解が生じる時期と相関がみられた。一方、硫酸ナトリウム塩については、壁体が空間の温湿度より湿潤な状態にならない限り第3章で示したような塩の消失と再析出は生じ得ないことが確認された。従って、硫酸ナトリウム塩の析出箇所については壁体への水分の供給があると想定され、水分の経路の特定とその対策が必要である考えられる。

壁体の水分状態の把握のための含水率の測定と内外の劣化状態の比較を行い、以下の結果を得た。

- 3) 第2コーニスでは、エクセドラ部において、含水率が高く、硫酸ナトリウム塩の析出の要因となるよう湿潤な状態に保たれていることが確認された。
- 4) 北西エクセドラと南東エクセドラは広範囲にわたり高含水率であるのに対し、南西エクセドラと北東エクセドラは隅角部で局所的に高くなる傾向がみられた。
- 5) 含水率が高い箇所は概ね塩の析出によりペイントや内装材の剥離などの劣化が生じている箇所と対応する。
- 6) 屋外側の壁面状態を観察すると、エクセドラの隅角部は屋根形状上雨水の流下が集中する箇所であり、この部分において植被や屋根の欠損が確認された。また、植被が生じている場所は室内側で漆喰や中間モルタルの剥離といった特に顕著な劣化が生じている場所に相当した。

以上の結果から各エクセドラの隅角部は上部構造からの雨水の流下が集中する箇所に相当し、この部分での水分の浸透が室内側表面での内装材の剥落に影響を与えている可能性が高いと推測した。ただし、外装材の種類や変遷が同じ北西エクセドラと南西エクセドラであっても、高含水率となる範囲や劣化状態に差が見られたことについては、外壁を流下する雨水の浸透の影響だけでは説明がつかず、方位による日射や降雨といった環境条件の違いや壁体構成の影響も含めて検討が必要である。これについては、第5章から第7章におい

て、エクセドラ壁体への水分の浸透と蓄積が再現可能な数値解析モデルを構築し、検討を行うことにした。

第5章 「熱水分同時移動解析の基礎理論と解析方法」では、第7章の解析で用いる建築壁体の熱水分移動の基礎方程式について述べた。

第6章 「大聖堂の壁体構成材料の技法とその材料物性の同定」では、壁体の主要な構成材料であるレンガと目地モルタルの技法についてまとめた。レンガ・目地モルタル、2013年の西側外壁の修復に用いられた外装材を対象に、空隙率、平衡含水率、水分拡散係数といった水分の移動と蓄積関わる物性値を求めた。また、得られた物性値と文献値をもとに平衡含水率曲線、比熱と水分化学ポテンシャルに対する熱伝導率、水分伝導率をまとめた。現代の組積造で用いられる一般的な目地モルタルと比較し、大聖堂で使用されている目地モルタルは水分伝導率が非常に大きく、このことが壁体の熱水分性状に大きく寄与しているものと推測した。

第7章「熱水分同時移動解析による第2コーニスの壁体の高含水率要因とその対策に関する検討」では、硫酸ナトリウム塩の析出と消失のサイクルに影響を与えていると考えられる第2コーニスの壁体の高含水率の要因を明らかにするため、劣化の顕著なエクセドラ部の壁体を対象に、壁体への水分の浸透、蓄積が再現可能な数値解析モデルの構築を行った。

1) 大聖堂の壁体構成、大聖堂で使用されている材料の熱と水分の移動と蓄積に関する物性値、堂内外の環境物物理量を考慮した熱水分同時移動解析を行い、解析値と第4章で示した含水率の測定結果の比較を行った。

高含水率と低含水率の箇所傾向は合致しており、構築した数値解析モデルを用いて、大聖堂の壁の水分挙動をおおむね再現できることを確認した。計算値と実測値の間に若干の差は、3次元の壁構造を考慮していないことが一因と考えられる。

構築した数値解析モデルを用いて、劣化メカニズムについて検討を行い、以下の結果を得た。

2) 上部構造からの雨水の流下による水分浸透を考慮した計算を行ったところ、壁体全体が高含水率の状態になった。大聖堂で使用されている目地モルタルは現在の一般的な目地モルタルとは異なり、透水性が高いため、屋外からの雨水が浸透の影響を受けやすいと言える。また壁の幾何学形状上、特に壁の下部に蓄積した水は容易に排出できないことが確認された。

3) 場所による日射や壁面降雨量の違いが、壁体における水分の蓄積与える影響を検討し、日射の影響は小さいこと、方位による壁面降雨量の違いは影響が大きいことが確認された。第4章の検討において、広範囲にわたって高含水率の箇所が確認された北西エクセドラで

は、WDRを考慮した場合の壁体の含水率が、上部構造から流下する雨水を考慮した場合の含水率と同程度であったため、広範囲にわたって水分が蓄積され、それに伴い深刻な劣化が生じたものと考えられる。

この結果を踏まえると、北西エクセドラに対しては、上部構造からの雨水の流下が集中する隅角部だけでなく、壁体全体に対して雨水の浸入・蓄積を抑制する対策が必要と考えられる。

そこで外装材の使用や特性の観点で、水分の浸透、蓄積の抑制効果について検討を行った。

4) 2013年の西壁外壁の再被覆に伴う壁体の含水状態について検討を行い、再被覆に使用したモルタルの浸透性は高く、水の浸入を抑制する効果は限定的であるという結果を得た。そこで建築の外観を損なわない追加の対策として、外装材、撥水剤、含浸封孔剤の施工後の含水状態について検討を行った。今回検討した中では、透気率を損なわずに液水の浸透を抑えられる含浸封孔剤の利用が壁体の乾燥に必要とする時間が短く、結果的に室内側表面における積算蒸発量を少なく済ませることができると考えられる。

8-2. 今後の課題

本論文では、硫酸ナトリウム塩による劣化抑制の観点で外壁からの雨水の浸透を抑制する方法を検討した。この場合、外壁からの水分浸透を抑制することにより、壁体の乾燥が進むことになるが、その過程に水分蒸発に伴う塩濃度上昇と塩析出の問題が懸念される。

また第3章の検討により、大聖堂の材料中には現在の析出塩に含まれない大量の塩化物イオンが含まれていることが明らかになった。壁体の乾燥が進むことで、硫酸ナトリウムより、より低い相対湿度で析出する塩化ナトリウム等の塩類が析出する可能性にも注意が必要である。塩析出による応力の強さは塩濃度に依存するため、壁体へ塩類が集積するほど劣化リスクが高まるものと考えられる。この対策として、内装を修復する際の手順の中に、現在内表面近くで集積している塩分の除去を工程に取り入れることも方法として考えられる。

現在大聖堂においては、2013年の外装再被覆後の経過観察をしている段階であり、今後は壁体の乾燥を待って、エクセドラ部の内装の修復を予定している。本研究では熱水分同時移動解析により雨水浸透抑制策により、壁体の含水状態の経年変化を定量的に示した。第1部の検討においては、硫酸ナトリウム塩の析出に影響していると考えられる水分の浸透と蓄積の観点で、劣化メカニズムと保存対策の検討を行うため、熱水分同時移動解析による検討を行ったが、水溶液中に塩が存在する場合は溶液の移動速度の低下や塩の析出により空隙が詰まることで、溶液と水蒸気が移動しづらくなることで、乾燥にかかる時間がより長くなることが想定される。

上記のような、乾燥に伴う塩類の集積やその対策に関して検討を行うためには、高濃度の塩溶液の移動と塩析出の影響も含んだ検討が必要である。

第2部

レンガの表面電気的特性と塩析出が塩溶液の拡散係数に及ぼす影響

第1章 序章

1-1. はじめに

第1部では、歴史的組積造建築の塩類風化メカニズムの解明と劣化対策の提案を目的として、トルコ・イスタンブールのハギア・ソフィア大聖堂を対象に硫酸ナトリウム塩による劣化抑制の観点で外壁からの雨水の浸透を抑制する方法を検討した。この場合、外壁からの水分浸透を抑制することにより、壁体の乾燥が進むことになるが、その過程に水分蒸発に伴う塩溶濃度上昇と塩析出の問題が懸念される。こうした壁体での水分蒸発に伴う塩の析出と蓄積の問題は、ハギア・ソフィア大聖堂だけでなく、その他の塩類風化の問題を抱える組積造建築において共通する問題である。例えば、地下水や海水の毛管上昇などにより絶えず水分供給がある場合は、吸水した水分が乾燥し、それにより析出と集積が進むことが想定される。塩の析出により発する応力は、溶液の塩濃度に依存することから、塩類の蓄積量が増えることはそれだけ材料が破壊させるリスクが増えることを意味する。

上記の理由から、塩類風化の抑制のためには壁体での塩の析出や蓄積を抑制することが理想である。具体的には、材料表面に漆喰を塗布しそこでの蒸発や塩析出による劣化を生じさせない、保存したい材料を保護するといった犠牲漆喰の利用による蒸発位置のコントロールや、脱塩などが劣化抑制のための方法として考えられるが、対象となる組積造の材料物性、環境、壁体への塩水の蓄積状況等を考慮して、適切な方法を検討する必要がある。こうした検討は、塩溶液の輸送や析出に関する実験だけでなく、そのメカニズムを理解し、定量的な検証を可能にする数値解析理論の利用が有効である。

多孔質材料中の塩の析出や変形を含めた数値解析理論は、近年いくつか提案され始めている^{1-1,2,3,4)}。しかしながら、材料内での塩の結晶、塩濃度、水分の分布を測定することの難しさから妥当性の検証が限定的であること、変化を予測するための材料物性や動力的なパラメータが一部の塩と材料しか求められていないこと¹⁻⁵⁾、解析に膨大な時間を要するといった問題が存在する。そのため実際に塩類風化が生じている現場を対象とした検討は、対象物の材料中の塩の移動や析出を考慮しない熱水分同時移動のみを考慮した数値解析により熱と湿気の分布、変動を予測し、それと析出塩の特性を比較することで、塩析出メカニズムを検証することが多いのが現状である^{1-6,7,8)}。

上記の全ての解析において、材料中に塩が存在するとそれによって物質の移動特性が変化するため、材料中の塩の影響を考慮していない熱水分移動解析では水分(溶液)移動を過大評価する可能性がある。塩は溶液中に存在する場合は平衡含水率、水分拡散係数、水分活性に影響を与える。また析出した場合は、空隙が詰まることによって(写真1.1)、溶液の拡

散係数、水蒸気の拡散係数を低下させる。さらに材料表面で析出した塩は熱、湿気伝達率を低下させると考えられる。これらの物性変化により熱、水分（溶液）、イオンの物質移動のみならず塩の析出性状も変化する。

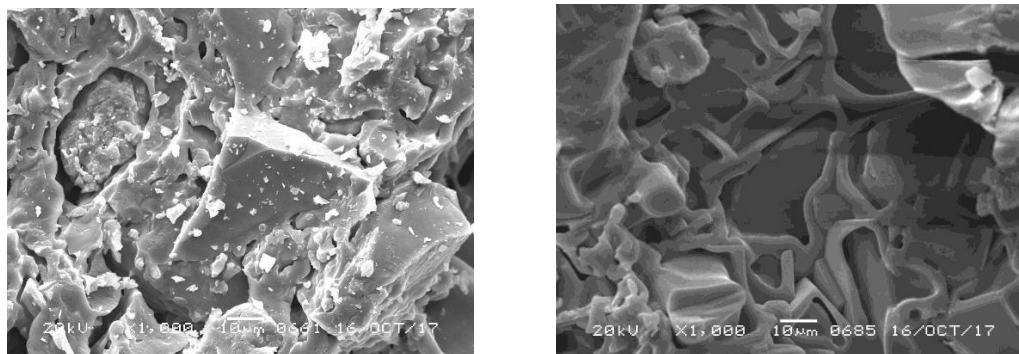


写真1.1 塩を含んでいないレンガ(左)と塩化ナトリウムを含んだレンガ(右)のSEM画像(筆者撮影)

1-2. 既往研究

本節では上記の課題を踏まえた既往研究について整理を行う。まず塩類風化の予測モデルの開発にかかる動向をまとめ、モデルの実現場への適応に向けた課題を示す。次に多孔質材料中の塩が水分の移動特性に与える影響を検討した先行研究を整理し課題を示す。

1-2-1. 塩類風化の予測モデルの開発の近年の動向

様々な要素が絡む現象のメカニズムの解明や、適切な対応策について定量的に検証可能な方法として、塩溶液の移動や塩の析出が計算可能な塩類風化の予測モデルの開発と利用が進められている。塩析出を伴わないイオンの輸送を扱うものに関しては灌漑や放射性物質の廃棄処理の観点から農学や土壌物理学で古くから検討されており、イオンの交換や pH の影響を含めたものなど提案されている^{1-9,10,11,12)}。レンガや石材といった多孔質材料劣化の観点では塩析出が大きな問題となるため、塩析出と劣化損傷を含めて検討可能な解析モデルが欧州を中心にここ 10 年で提案され始めた^{1-1,2,3,4)}。この背景としては、多孔質材料中 1990 年代後半から、多孔質材料中での塩析出の応力についての理論構築がなされたこと^{1-13,14,15,16)}、2000 年代にピツァー式の改良等など多孔質材料中における塩析出条件がまとめられ始めたこと^{1-18,19,20)}、2010 年代に熱分析により相変化の速度など動力学に関する測定^{1-20,21)}が行われたことなどにより数値解析に必要なパラメータの整理が少しずつ進んだことによる。

しかしながら、材料中での塩析出や溶液の分布を定量的に明らかにする手法が限られていることから、塩析出高さといった判定量的なレベルでの検証を行った事例はあるものの、モ

デルの構築と材料中での塩析出との比較を含めて実証も行った例は、砂岩を対象に数値解析モデルの開発と中性子と放射光 X 線 CT の利用により溶液と析出量の測定を実施した Derlyun¹⁻⁴⁾の検討に限られる。また塩析出に伴う物性変化等いくつかのパラメータは解析値と実験値の比較から逆同定されており、モデルの適応範囲は明らかになっていない。前述の通り、材料と塩溶液の種類組み合わせが輸送現象、塩析出性状、劣化損傷度に寄与することを踏まえると、対象となる材料と塩類ごとに移動性状、塩析出性状を明らかにする必要がある。

1-2-2. 溶液移動のポテンシャルに関する研究

塩を含むことによる蒸気圧降下は平衡含水率の上昇と浸透ポテンシャルによる移流を引き起こす。特に前者は、熱伝導率、水分伝導率に影響をもたらすため、環境工学分野においても関心が高い。

T. Díaz Gonçalves et al.¹⁻²²⁾は、NaCl、KCl、Na₂SO₄、K₂SO₄、NaNO₃、KNO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、CaSO₄・2H₂O を含ませた石灰モルタルとレンガの平衡含水率を測定し、Na₂SO₄ 以外は水分吸着量が塩の種類と含有量に応じて線形的に変化することを確認した。B. Lubeli et al.¹⁻²³⁾は複数種類の塩(NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃)を含む場合でも上記の関係が成立することが確認した。安福ら¹⁻²⁴⁾は塩を含むことによる平衡含水率の変化を、モル分率を用いてモデル化した。Koronthalyova et al.¹⁻²⁵⁾は塩化ナトリウム塩を含ませたレンガの吸放湿履歴の測定を行い、潮解湿度以上の相対湿度では塩を含んでいない材料とヒステリシスの程度は変わらないが、潮解湿度以下ではヒステリシスが大きくなることを確認した。おそらくこれは塩析出により空隙径の変化が影響しているものと考えられる。

また農学、土壌物理学の分野では蒸気圧降下が水分流に与える影響を考慮するため浸透ポテンシャルを導入した数値解析が行われているが¹⁻²⁶⁾、藤巻ら¹⁻¹¹⁾は毛管力による移流の影響が大きいとき、浸透ポテンシャルはあまり影響しないことを確認した。

上記の既往研究では塩の析出が生じない相対湿度条件においては、相対する結果はいまのところ存在しないため水分活性を考慮することでこの影響は考慮可能であると考えられる。多孔質材料中の水分活性もピッツァー式を解くことで求めることができる。現状蒸気圧降下に関連した課題としては塩析出時のヒステリシスのモデル化であるが、この問題を解明するにはまず材料内の塩析出性状を解き明かす必要があり、本研究では扱わないことにする。

1-2-3. 塩溶液の移動に関する研究

塩溶液の拡散性に対する影響は吸水実験により検討されている。表 1.1 にレンガや石材を対象とした吸水実験の例を示す。吸水実験は主に重量測定によるもの^{1-27,28,29,30,31)}、中性子¹⁻³²⁾、ガンマ線¹⁻³³⁾、NMR¹⁻³⁴⁾等の非破壊分析手法を利用したものがある。重力測定による実験の多くは飽和の透水係数を特徴づける毛管吸収係数(capillary absorption coefficient)

を決定することを目的としている。非破壊分析手法を用いた吸水実験では不飽和の領域も検討可能である。Garrecht¹⁻²⁷⁾は砂岩を対象に塩化ナトリウム(NaCl)塩溶液と硫酸ナトリウム塩(Na₂SO₄)の吸水実験を行い、毛管吸収係数を同定した。塩溶液吸水時は純水吸水時より毛管吸収係数が小さくなり、塩濃度に応じて線形的に低下することを確認した。塩化ナトリウム塩の希薄溶液を用いた Koronthalyova et al.¹⁻²⁸⁾の検討では純水とほとんど吸水速度は変わらなかった。表 1.1 に示すその他の既往文献では塩溶液吸水時は移動速度が低下した。

吸水速度の低下理由についてほとんどの既往研究では検討をしていないが、バルク溶液の物理的特性の変化で説明できるものと考えていくつかの事例では検討されている。このうち、Garrecht¹⁻²⁷⁾の検討ではバルク溶液の物理的特性から想定されるより遅く、Todorović et al.^{1-30, 31)} と Derluyn et al.¹⁻³²⁾ の検討では、バルク溶液の物理的特性から想定されるものと概ね一致した。

また L.Pel¹⁻³⁴⁾はケイ酸カルシウムレンガを対象に塩化ナトリウム塩溶液の吸水過程の水素とナトリウムイオンの分布を核磁気共鳴装置(NMR)で測定し、吸水過程において溶液中のナトリウムイオンの一部が材料表面に吸着したことを示した。レンガを対象として材料表面とイオンの相互作用を論じた論文はこの論文のみである。

レンガや石材以外では、安福ら^{1-35, 36)}が布を対象に吸水実験を行った。高さ方向に布を切断しそれぞれの重量を図ることで、含水率分布を測定することで不飽和領域も含む水分拡散係数を同定した。安福らの同定した塩溶液の拡散係数はその他の既往で同定されたものより著しく小さくなった。

塩溶液の移動特性の把握を目的とした上記の先行研究では、低濃度の塩化ナトリウムを対象とした場合¹⁻²⁷⁾を除き、塩を含んだ場合、移動速度が低下するという結果が共通して得られている。解析に用いる塩溶液の拡散係数は実験的に得られたものをそのまま利用することがほとんどであり、その低下理由や毛細管における塩溶液の輸送現象について理論的に検討した事例は限られている。現状、塩溶液の移動速度に作用する材料の物理化学的特性と溶液の関係は十分に明らかになってはおらず、塩類輸送の理論構築において重要な課題と言える。

表 1.1 塩溶液の吸水実験の対象と方法

	対象	溶液	方法	バルク溶液の特性との比較
Garrecht (1992)	砂岩	NaCl, Na ₂ SO ₄	重量測定	×
Nicolai (2008)	焼成レンガ	NaCl	重量測定	検討していない
Koronthalyova (2015)	焼成レンガ	NaCl	重量測定	検討していない
Todorović (2018)	焼成レンガ	NaCl, CaSO ₄	重量測定	○
安福 (2007)	布	NaCl	重量測定	検討していない
Pel, L. (2000)	ケイ酸カルシウムレンガ	NaCl	NMR	検討していない
Derluyn (2013)	砂岩、石灰岩	NaCl, Na ₂ SO ₄	中性子	○
Ogura (2014)	焼成レンガ	NaCl	ガンマ線	検討していない

1-2-4. 土壌物理、セメント工学分野における塩類の輸送性状に関する研究

上述の L. Pel (2000)の検討において確認されたような、吸水過程における材料表面へのイオンの吸着は塩溶液の輸送に及ぼすものと考えられるが、これまでレンガや石材といった多孔質材料を対象にその影響を検討したものは存在しない。一方、塩類輸送に関して豊富な研究蓄積のある土壌物理学やセメント工学の分野では、材料界面の特性と電解質溶液の相互作用を踏まえた輸送性状に関する議論が見られる。

土壌物理学では、土粒子がコロイド粒子としてふるまうために粘土懸濁液のレオロジー的性質が溶液の移動を考えるうえで問題になる^{1-37,38)}。これは粘土鉱物が電荷を有することに起因するが、塩溶液種類と濃度と pH に応じて土粒子にイオンが吸着することによる電荷の中和作用が変化するため土粒子間距離が変わることが実験的に明らかになっている（図 1.1、図 1.2 参照）¹⁻³⁹⁾。この土粒子間距離の変化に応じて、溶液やイオンが移動のしやすさが変化することが検討されている¹⁻⁴⁰⁾。土壌物理では pH と塩濃度に応じた透水係数を測定し、それを考慮した解析を行うことでこの影響を考慮している^{1-41, 42)}。

セメント工学では、鉄筋の腐食の観点で塩化物イオンの輸送性状に関心が高いが、移流が生じるような比較的大きな空隙をほとんど有さないことから、物質の移動を拡散のみで記述することが多い。塩化物イオンの拡散係数は一般に電気泳動法や拡散セル法により求められるが、両者で求めた塩化物イオンの拡散係数一致しないことが指摘されている^{1-43, 44, 45)}。セメント系の材料では組成や混和剤によって材料の電気的特性が変化し^{1-46, 47)}、友森ら¹⁻⁴⁸⁾は細孔の表面電荷がイオンの輸送を阻害する効果を有することを示した。菊地ら¹⁻⁴⁹⁾は、イオンの拡散係数に対する細孔構造と表面電荷の影響を明らかにする目的で、酸素拡散係数と塩化物イオンの拡散係数を測定し両者を比較することで、塩化物イオンの拡散性状に

対し、電気的作用が及ぼす影響を示した。また菊地らは、印加により発生する溶媒の移流である電気浸透流が、電気泳動法における塩化物イオン移動性状に影響を及ぼしていることを示唆する結果を得た。この結果はセメント系材料中におけるイオンの輸送に対しても移流の影響を考慮する必要性を示している。

土壌物理では主に移流、セメント工学では主に拡散に伴うイオン輸送に着眼している点が異なるが、どちらの分野も、表面電荷の影響に伴う移動特性の変化が論じられており、表面電荷を有する場合、これが材料中の物質の移動特性に影響することは想像に易い。しかしながら、そもそもレンガや石材の材料の電気的特性は明らかになっていない。また仮に表面電荷を有していたとしても、土粒子のように間隙系は変化せず、またセメントと異なりマクロポアを多く有し移流を生じやすい材料であるレンガや石材では、その影響は異なるものと考えられる。

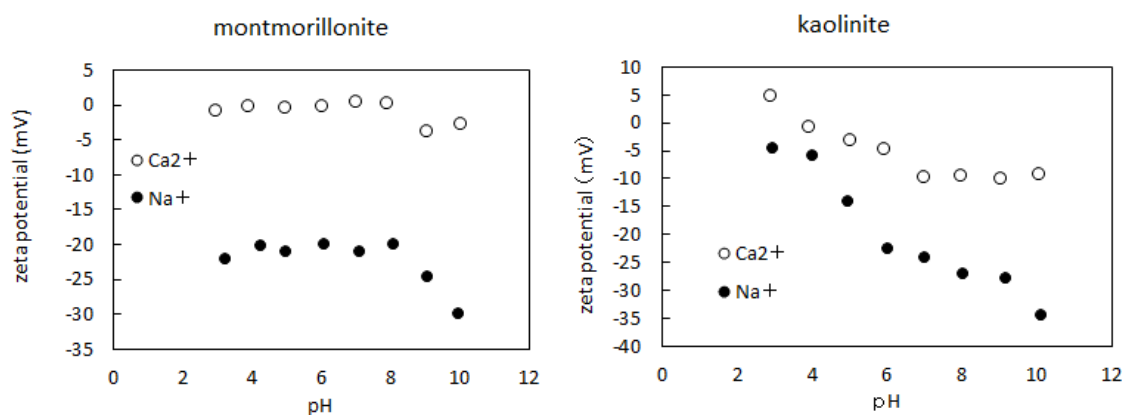


図 1.2 吸着イオン種とゼータ電位の関係¹⁻³⁹⁾

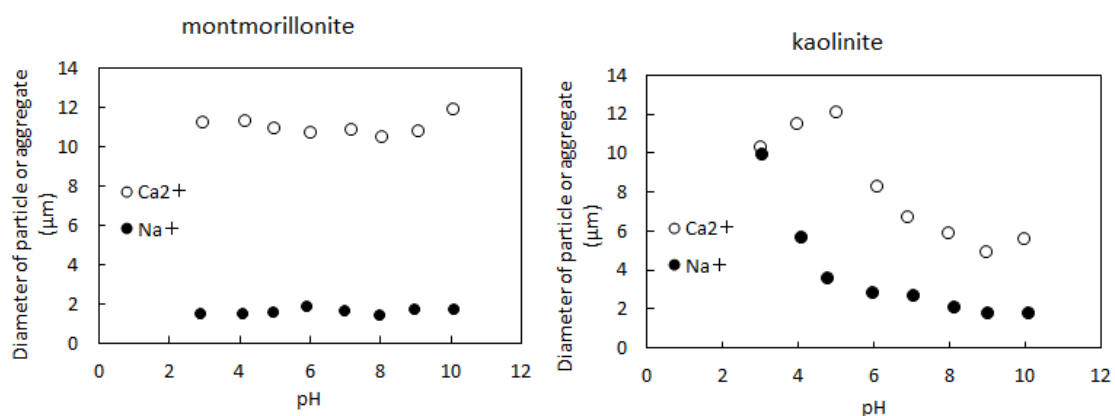


図 1.3 吸着イオン種と平均粒子形¹⁻³⁹⁾

1-2-5. 塩を含んだ材料の乾燥過程の塩析出性状に関する研究

水分蒸発に伴う塩濃度の上昇は塩析出の主要因となる。多孔質媒体からの塩溶液の蒸発は、植生や植物の成長、灌漑、土地と大気の相互作用など、多くの環境・工学・水文学的プロセスにおいて重要であるため、様々な観点で実施されている。多孔質材料からの塩溶液の蒸発は蒸気圧降下と塩の析出の影響により、一般に純水と比較し乾燥速度が遅くなる。Norouzi et al.¹⁻⁵⁰⁾は NaCl 濃度とエフロレッセンスの発生との間に非線形関係があること、析出した塩の成長ダイナミクスと蒸発速度の間に強い相関関係があることを確認した。Shokri-Kuehni et al.¹⁻⁵¹⁾は、塩が析出しても必ずしも細孔が詰まるわけではなく、塩の結晶によって新たに形成された細孔構造中を水が流れ、蒸発し続けることを確認した。これらの研究は材料表面での塩析出の観察と試験体全体の重量減少度から塩析出と蒸発速度の関係を議論したものである。

材料内部での塩析出は劣化につながることから、X線 CT や実験系の工夫により材料内部での塩析出の観察が試みられている^{1-52,53,54,55,56,57)}。Sghaier et al.¹⁻⁵²⁾はガラスビーズで作られたモデル多孔質体を用いた実験を行い、NaCl のエフロレッセンスが毛管力により上昇した水分の蒸発を促進し、次にエフロレッセンスが乾燥して拡散輸送の障壁として作用することで乾燥速度が低下することを示した。Nachshon et al.¹⁻⁵⁴⁾は、均質および不均質な材料での塩析出を評価し、3段階の蒸発過程が存在することを確認した。Shokri et al.^{1-55,56)}は、放射光 X 線 CT の利用により、大きなポアには空気が急速に侵入するが、微細なポアは飽和状態を維持し、蒸発場所として機能することを示した。Desarnaud et al.¹⁻⁵⁷⁾は、多孔質媒体からの塩の一次核生成と二次核生成について検討した。一定の蒸発速度を特徴とする毛細管領域、結晶成長により蒸発表面積が減少し、蒸発速度が指数関数的に減少する新領域、蒸発フラックスが平方根挙動で増減する拡散領域が存在することを報告した。また Daher は X 線 CT を用いた検討により土壌における二酸化炭素の貯蔵の観点から塩析出と蒸気の拡散係数の変化を検討した¹⁻⁵⁸⁾。

塩析出が輸送性状に及ぼす影響を解明することを目的としている先行研究は稀だが、Espinosa et al.¹⁻⁵⁹⁾は、極性を持たない分子であるデカンを用いて吸水実験を行い、材料内部での塩析出が溶液の移動特性に影響を与えることを示した。また、塩析出と吸水速度低下度は塩の種類と材料によって異なることを明らかにした。さらに塩の析出量と吸水速度の低下は単純な相関関係で示すことができず、細孔ネットワーク内の塩の析出位置について、より正確な情報を得ることが重要であると指摘している。Todorovic et al.^{1-30,31)}は、NaCl と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) を対象として材料中での塩析出と毛管吸収係数の関係について検討した。ここでは水銀圧入法により空隙構造の変化を評価し、塩析出量が増えるにつれて大きな径の空隙が減少し、結果的に小さな径が増加することを確認した。また材料中のわずかな塩析出でも水分移動特性に大きく影響を与えることを指摘している。

塩の析出と移動物性の関係を解明しようとする事例はごくわずかであるが、その中でも重要な指摘は、水分蒸発量から算定した材料全体での平均的な塩の析出量と移動速度の低

下度が対応しない事例が存在することである。このことは、塩の析出と移動物性の関係を説明するには、塩析出が材料中の物質の移動に関わる空隙特性にどのような影響をもたらすのか定量的に明らかにする必要があることを示唆している。

1-2-6. 多孔質材料中の溶液の移動に塩類が与える影響についての研究的課題

レンガや石材といった材料において塩溶液の移動速度が純水の場合から変化することは、これまで示した既往研究からも明らかである。一方、この速度変化が生じるメカニズムに関しては、十分に検討されているとは言い難く、現状は対象となる材料と塩の種類毎に調べる必要がある。土壌物理学やセメント工学では材料の表面電荷がイオンや溶液の移動に与える影響について検討がされているが、レンガや石材といった多孔質材料を対象とした場合、細孔の幾何学構造が変化しないことやマクロポアを多く有することなどから、土壌物理、セメント工学での議論とは異なるメカニズムによって物質の移動に作用するものと想定される。しかしながら、レンガや石材の表面電気的特性自体、明らかになっていない。

さらに塩析出が水分の輸送に与える影響については、その影響の大きさは認識されているものの、先行研究も少なくまだ十分な知見が得られていない状況である。空隙の連結性、細孔径分布、屈曲度、比表面積によって特徴づけられる細孔のネットワーク構造は、多孔質媒体中の物質の移動に直接影響を与える。そのため塩の析出と輸送特性の変化を関連付けるためには、まず材料中のどこにどれだけの塩が析出し、塩の結晶が細孔ネットワーク構造をどのように変化させるかを定量的に明らかにする必要がある。しかしながら、従来のESEMや光学顕微鏡では材料中での塩析出は観察できず、空隙中の塩の結晶の分布を定量化することは困難であった。近年では、CTの利用により多孔質材料内での塩の結晶の分布が定量化することが可能になって来たものの、結晶の生成が空隙構造と移動物性に与える影響を関連付けて明らかにしたものは存在しない。

1-3. 第2部の研究目的

組積造建築における壁体の乾燥に伴う塩類の析出と集積の問題に対して対策を検討する上で重要になる、多孔質材料中の塩溶液の移動と析出の定量的な予測を目的として、組積造建築の主な構成材料である焼成レンガを対象に、塩溶液の物理的特性、表面電荷、塩の析出が与える影響を明らかにすることを目的とする。

なお、本論文では、組積造建築で問題になることが多い塩化ナトリウム (NaCl) と硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を対象に検討を行う。

1-4. 第2部の研究構成

本研究の構成を以下に示す。

第 2 章「熱水分塩同時移動と析出・溶解過程の連成の解析に関する基礎理論と溶液の移動に影響を与える因子」では、熱水分塩同時移動と析出・溶解過程の連成の解析に関する基礎理論を示し、塩類輸送や塩析出の支配要因を整理する。また多孔質材料中における溶液の輸送に関する理論を整理し、空隙構造や溶液の物理的特性が溶液の輸送性状に及ぼす影響を示す。

第 3 章「焼成レンガの空隙構造と水分物性」では次章以降の実験で用いる 2 種類の国産レンガの組成、空隙構造、水分移動特性について述べる。

第 4 章「塩溶液の吸水実験による純水と塩水の拡散係数の測定」では、吸水実験を行い純水の吸水時と塩溶液吸水時の毛管力による溶液の移動特性の比較を行う。吸水実験は重量測定とガンマ線減衰法の 2 種類の方法で実施する。吸水時の試験体重量の経時変化から毛管飽和含水率を求める。ガンマ線減衰法で得られた吸水過程の材料内の含塩水率分布をボルツマン変換し、不飽和も含む溶液の拡散係数と毛管吸水係数を求める。求められた純水、塩溶液の毛管吸収係数、溶液の拡散係数を比較し、塩を含むことが溶液の拡散速度に及ぼす影響を評価する。また溶液の移動速度と物理的特性の関係を検証する。

第 5 章「電気粘性効果が移流の拡散性に及ぼす影響」では、材料表面の電気的特性が溶液の移動に及ぼす影響を検証する。まずレンガが有する電気的特性の把握のため、陽イオン交換容量 (CEC) とゼータ電位の測定を行う。次に表面電荷を有する材料で塩溶液が移動する際に生じる、電気粘性効果の理論をまとめる。電気粘性効果の理論に基づき、レンガのゼータ電位、塩濃度、細孔径分布から想定される見かけの粘性係数を算定し、材料の表面電気的特性が溶液の移動に及ぼす影響を検証する。

第 6 章「乾燥過程の塩析出に伴う空隙構造変化の定量化と飽和の透水係数の算定」では、焼成レンガを用いて純水と塩溶液を含ませた焼成レンガの乾燥実験を行い、多孔質媒体の表面および内部での塩の析出を定量化するとともに、それが溶液の移動に及ぼす影響を検証する。まず乾燥過程の重量測定により、塩析出が水分蒸発速度に与える影響を検討する。次に同様の実験を放射光施設で行い、放射光 X 線 CT にて乾燥過程の 3 次元画像の撮影を行う。さらに得られた 3 値化画像に対して細線分化処理を行い、塩析出前後の空隙構造に関するパラメータを取得する。得られた空隙構造に関するパラメータを、多孔質材料における溶液移動の理論式に考慮することで、塩析出と溶液の移動速度の関係を検証する。

第 7 章では、第 2 部の総括を行い、今後の研究課題をまとめる。

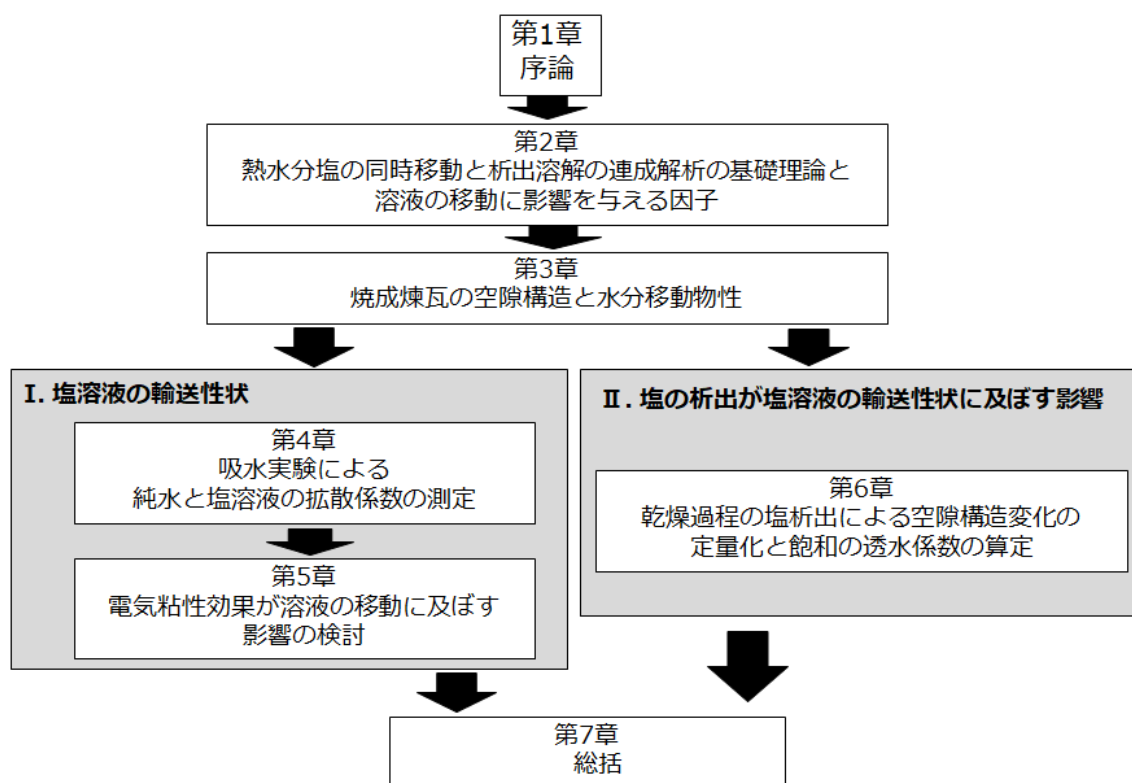


図 1.2 第2部の構成

参考文献

- 1-1) Marcin Koniorczyk , Dariusz Gawin, Modelling of salt crystallization in building materials with microstructure – Poromechanical approach, Construction and Building Materials, Volume 36, November 2012, Pages 860-873
- 1-2) Marcin Koniorczyk • Piotr Konca, Experimental and numerical investigation of sodium sulphate crystallization in porous materials, Heat Mass Transfer (2013) 49:437-449
- 1-3) G. Castellazzi , C. Coll , S. de Miranda, G. Formica, E. Gabrielli , L. Molari , F. Ubertini, A coupled multiphase model for hygrothermal analysis of masonry structures and prediction of stress induced by salt crystallization, Construction and Building Materials, Volume 41, April 2013, Pages 717-731
- 1-4) Hannelore Derluyn, Peter Moonen , Jan Carmeliet, Deformation and damage due to drying-induced salt crystallization in porous limestone, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Volume 63, February 2014, Pages 242-255
- 1-5) Rosa Maria Espinosa , Lutz Franke, Gernod Deckelmann, Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence, Construction and

Building Materials 22 (2008) 1758–1773

- 1-6) Takeshi Ishizaki, Jiri SIMUNEK and M. Th. van GENUCHTEN, "Deterioration Mechanism of Stone, Brick and Soil Building Materials" Proc. Corrosion & Prevention-01, Durability of Materials, 41st Annual Conference, Newcastle, Australia 20 (2001) 1-13
- 1-7) D. Agostino, "Moisture dynamics in an historical masonry structure: The Cathedral of Lecce," Building and Environment, 63, 122-133, 2013
- 1-8) 桑原範好: 露出展示遺構の保存施設の環境設計に関する研究、京都大学大学院工学研究科修士論文、2015
- 1-9) Feike J. Leij, Martinus Th. van Genuchten, "Principles of Solute Transport", Agricultural Drainage, Volume 38, 1999, <https://doi.org/10.2134/agronmonogr38.c9>
- 1-10) Todd H. Skaggs, Feike J. Leij, "Solute Transport: Theoretical Background", Methods of Soil Analysis: Part 4 Physical Methods, 5.4, 01 January 2002, <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.4.c56>
- 1-11) 藤巻晴行、取出伸夫、山本太平、井上光弘、浅い地下水面を持つ砂丘砂カラムからの土壌面蒸発に伴う溶質移動、農業土木学会論文集、Trans.of JSI DRE No.190, pp.77-86 (1997.8)
- 1-12) 四辻健治、館幸男、西巻祐一郎、拡張 Poisson-Boltzmann 方程式による圧縮ベントナイト中の拡散モデルの高度化検討、JAEA-Research 2011-047、105p、2011
- 1-13) Correns CW (1949) Growth and dissolution of crystals under linear pressure. Discuss Faraday Soc 5:267–271
- 1-14) Scherer, G.W., 1999. Crystallization in pores. Cement and Concrete Research, 29, 1347-1358
- 1-15) Steiger M (2005) Crystal growth in porous materials I: the crystallization pressure of large crystals. J Cryst Growth 282(3–4):455–469. doi:10.1016/J.Jcrysgr.2005.05.007
- 1-16) Steiger M (2005) Crystal growth in porous materials II: influence of crystal size on the crystallization pressure. J Cryst Growth 282 (3–4) :470–481. doi:10.1016/J.Jcrysgr.2005.05.008
- 1-17) Steiger M, Siegesmund S (2007) Special issue on salt decay. Environ Geol 52(2):185–186. doi:10.1007/s00254-006-0591-8
- 1-18) Steiger M, Linnow K, Juling H, Güllker G, Jarad AE, Brüggerhoff S, Kirchner D (2007) Hydration of MgSO₄H₂O and generation of stress in porous materials. Cryst Growth Des 8(1):336–343. doi: 10.1021/cg060688c
- 1-19) Steiger M, Kiekbusch J, Nicolai A (2008) An improved model incorporating Pitzer equations for calculation of thermodynamic properties of pore solutions implemented into an efficient program code. Constr Build Mater 22(8):1841–1850. doi:

10.1016/j.conbuildmat.2007.04.020

- 1-20) R.M. Espinosa, L. Franke, G. Deckelmann, Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 1350–1367
- 1-21) Rosa Maria Espinosa, Lutz Franke, Gernod Deckelmann, Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 1758–1773
- 1-22) T. Díaz Gonçalves, J. Delgado Rodrigues, M. Marinho Abreuc, Evaluating the salt content of salt-contaminated samples on the basis of their hygroscopic behaviour: Part II: experiments with nine common soluble salts, *Journal of Cultural Heritage* 7 (2006) 193–200
- 1-23) B. Lubeli, R.P.J. van Hees, H.J.P. Brocken, Experimental research on hygroscopic behaviour of porous specimens contaminated with salts, *Construction and Building Materials*, Volume 18, Issue 5, June 2004, Pages 339–348
- 1-24) 安福勝、小椋大輔、銚井修一、塩を含む ALC の平衡含水率の測定とモデリング、日本建築学会環境系論文集、第 79 巻、第 700 号、499–506、2014 年 6 月
- 1-25) Olga Koronthalyova, Effect of Salt Contamination on Water Vapour Sorption Hysteresis of Ceramic Bricks, *Advanced Materials Research* Vol. 1126 (2015) pp 87–92、Trans Tech Publications, Switzerland
- 1-26) William A. Jury, Robert Horton, 取出伸夫, 長裕幸, 諸泉利嗣, 井上光弘, 西村 拓, 渡辺晋生, 土壤物理学—土中の水・熱・ガス・化学物質移動の基礎と応用, 築地書館, 277p., 2006/3/1
- 1-27) Harald Garrecht, Porenstrukturmodelle für den Feuchtehaushalt von Baustoffen mit und ohne Salzbelastung und rechnerische Anwendung auf Mauerwerk, *Massivbau Baustofftechnologie Karlsruhe* Heft 15, 1992
- 1-28) A. Nicolai, Modeling and numerical simulation of salt transport and phase transitions in unsaturated porous building materials, Ph.D thesis of Technical University Dresden, 2007
- 1-29) Olga Koronthalyova, Lubomir Bagela, Moisture transport in salt free and salt contaminated ceramic bricks, *Energy Procedia* 78 (2015) 1401–1406
- 1-30) Todorović, J. and Janssen, H. (2018) ‘The impact of salt pore clogging on the hygric properties of bricks’, *Construction and Building Materials*, 164, pp. 850–863. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.210.
- 1-31) Todorović, J. and Janssen, H. IMPACT OF GYPSUM PORE CLOGGING ON MOISTURE TRANSFER PROPERTIES OF BRICKS, Conference: Central European Symposium on Building Physics and BauSIM 2016

- 1-32) Hannelore Derluyn^{1,2}, Michele Griffa², David Mannes³, Iwan Jerjen², Jan Dewanckele⁴, Peter Vontobel³, Adrian Sheppard⁵, Dominique Derome², Veerle Cnudde⁴, Eberhard Lehmann³ and Jan Carmeliet, Characterizing saline uptake and salt distributions in porous limestone with neutron radiography and X-ray micro-tomography, *Journal of Building Physics* 36(4) 353–374, 2013, DOI: 10.1177/1744259112473947
- 1-33) D. Ogura, M. Abuku, S. Hokoi, C. Iba, S. Wakiy, T. Uno, Measurement of salt solution uptake by ceramic brick using γ -ray projection, *Proceedings of 3rd International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures* 14-16 October 2014, 525-532
- 1-34) Pel, L., Kopinga, K. and Kaasschieter, E. F., Saline absorption in calcium-silicate brick observed by NMR scanning (RANA : reports on applied and numerical analysis; Vol. 9931), Technische Universiteit Eindhoven, 2000
- 1-35) 安福勝、銚井修一、高田暁、箸方稔、塩の影響を考慮した布における熱・水分同時移動 第1報—塩溶液の浸透実験と塩の影響を考慮した布の平衡含水率、空気調査・衛生工学会論文集、No.119、2007
- 1-36) 安福勝、銚井修一、高田暁、箸方稔、塩の影響を考慮した布における熱・水分同時移動 第2報—熱・水分・塩の同時移動モデルと浸透・蒸発過程の解析、空気調査・衛生工学会論文集
- 1-37) Shirozu, H., *Clay Minerals-Foundations of Clay Science-*, pp.36-42, Asakura, ISBN-10: 4254162669
- 1-38) 萬康明、北川靖夫、動電音響法による粘土鉱物のゼータ電位に吸着イオン種が及ぼす影響、*粘土科学*、第41巻、第3号、128-134 (2002)
- 1-39) 宮本英揮、取出伸夫、Na・Ca混合溶液の飽和浸透に伴う粘土の透水性変化について、*農業土木学会論文集*、Trans. of JSIDRE No.230, pp.37~45 (2004.4)
- 1-40) Munehide Ishiguro, Water, solute transport, and interfacial electric phenomena in soils, *SOIL SCIENCE AND PLANT NUTRITION* 2019, VOL. 65, NO. 3, 223–227
<https://doi.org/10.1080/00380768.2019.1601501>
- 1-41) Zhenghong Yu, Hang Li, Xinmin Liu, Chenyang Xu, Hailing Xiong, Influence of soil electric field on water movement in soil, *Soil and Tillage Research*, Volume 155, January 2016, Pages 263-270
- 1-42) Linqiao Yu, Rui Tian, Runhua Zhang, XinMin Liu, Rui Li, Hang Li, Coupling effects of humus and 2:1 type electrolyte on soil water movement, Volume 375, 1 October 2020, 114482
- 1-43) 大即信明、久田真、大谷隆之、丸山俊夫：電気泳動実験によるモルタル中の塩化物イオン拡散係数の推計、*土木学会論文集*、No.592, V-39, pp.97-105, 1998
- 1-44) 北畠裕之、前田聡、武若耕司、山口明伸：通電によるコンクリート中の塩化物イオン

- の泳動に及ぼす諸要因, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, pp.737-742, 2003
- 1-45) 杉山隆文, Bremner, T.W., 辻幸和, 橋本親典: 塩素イオンの電気的泳動を利用したコンクリートの塩分拡散係数の算定, 土木学会第50回年次学術講演会講演概要集 V, pp.284-285, 1995
- 1-46) 阿部晋也, 田中亨二: セメント硬化体細孔表面の電気的性質がイオン透過性に及ぼす影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集, A-1, pp.1123-1124, 1999
- 1-47) 友森勇太, 田中亨二: 混和材によるセメント硬化体の塩素イオン透過性改善に関する検討, 日本建築学会関東支部研究報告集, pp.21-24, 2000
- 1-48) 友森勇太, 田中亨二: セメント硬化体の細孔構造と細孔表面電荷を考慮した塩分阻止性能の評価方法の提案, 日本建築学会関東支部研究報告集, pp.49-52, 2001
- 1-49) 菊地道生, 須田裕哉, 佐伯竜彦, 酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価, *Cement Science and Concrete Technology*, No.64, 2010
- 1-50) Mansoureh Norouzi Rad, *Pore-Scale Investigation of Salt Precipitation during Evaporation from Porous Media*, Ph.D thesis of the University of Manchester, 2014
- 1-51) Shokri-Kuehni, S. M. S., T. Vetter, C. Webb, and N. Shokri (2017), New insights into saline water evaporation from porous media: Complex interaction between evaporation rates, precipitation, and surface temperature, *Geophys. Res. Lett.*, 44, 5504–5510, doi:10.1002/2017GL073337
- 1-52) Sghaier N, Prat M, Nasrallah S (2007) On ions transport during drying in a porous medium. *Transp Porous Media* 67(2):243–274. doi: 10.1007/s11242-006-9007-1
- 1-53) N. Shokri, P. Lehmann, D. Or, *Evaporation from layered porous media* *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, VOL. 115, B06204, doi:10.1029/2009JB006743, 2010
- 1-54) Nachshon, U., Shahraeni, E., Or, D., Dragila, M., & Weisbrod, N. (2011b). Infrared thermography of evaporative fluxes and dynamics of salt deposition on heterogeneous porous surfaces. *Water Resources Research*, 47(12), n/a-n/a. doi: 10.1029/2011WR010776
- 1-55) Shokri, S., Norouzi Rad, M., Webb, C., & Shokri, N. (2017). Impact of type of salt and ambient conditions on saline water evaporation from porous media. *Advances in Water Resources*, 105, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.05.004>
- 1-56) C. Grahm, M. Lee, V. Phoenix, M. Young, Peering into the rock: a 4D synchrotron study of salt solution movement within masonry structure, *Proceedings of 3rd International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures 14-16 October 2014*, 61-76
- 1-57) Desarnaud, J., Derluyn, H., Molari, L., de Miranda, S., Cnudde, V., & Shahidzadeh, N. (2015). Drying of salt contaminated porous media: effect of primary and secondary

nucleation. *Journal of Applied Physics*, 118(11), 114901.

1-58) Ibrahim Daher, *Salt Transport Experiments in Fractured Media*, Ph.D thesis of Imperial College London November, 2016

1-59) Rosa M. Espinosa-Marzal • George W. Scherer, Impact of in-pore salt crystallization on transport properties, *Environ Earth Sci*, 2012, DOI 10.1007/s12665-012-2087-z

第2章 熱水分塩同時移動と析出・溶解過程の連成の解析に関する基礎理論と溶液の移動に影響を与える因子

2-1. はじめに

第2章では熱水分塩同時移動と析出・溶解過程の連成の解析に関する基礎理論を示し、塩類輸送や塩析出の支配要因を整理する。また多孔質材料中における溶液の輸送に関する理論を整理し、空隙構造や溶液の物理的特性が溶液の輸送性状に及ぼす影響を示す。空隙構造や溶液の物理的特性に加え、第1章の既往研究のレビューで示した通り、材料の電気的特性により、イオンや溶液の移動性状が変化することが想定される。そこで、表面電荷による固相近傍の電気的特性やイオン分布に関する理論を示す。また多孔質材料を対象に材料表面と溶液との相互作用について示した先行研究を参照し、表面電荷の存在が溶液の移動に与える影響を検討する。

2-2. 熱水分塩同時移動析出溶解連成の解析の基礎理論^{2-1, 2)}

2-2-1. 解析上の仮定

第1章の1-2節で示した通り、熱水分塩の同時輸送と析出溶解、さらに劣化損傷を予測可能な数値解析モデルはここ数年で提案され始めた。数値解析を行う上では大量の物性や塩析出条件に関するパラメータの整理が必要になる。対象とする材料に対して統一的に必要な各種パラメータを同定していること、また放射光X線CTの利用により材料内の塩の結晶の分布を定量化し、数値解析モデルとの比較を行うことで、定量的にモデルの妥当性の検証が行われていることから、以下では Derluyn ら^{2-1, 2)}の熱水分同時移動と析出溶解の連成解析の基礎理論を参照する。

理論は下記の仮定のもと成立する。

- 1) (1) 固体(材料実質部)、(2) 気相、(3) 液相、(4) 結晶相の4相からなる多孔質媒体を考える。気相では乾燥空気と水蒸気、液相には水と溶存イオンが含まれる。すなわち空隙中の空気と溶液と結晶の飽和度 $S[-]$ は式(2-1)の関係が成立する。

$$S_{air} = \Phi_{air}/\Phi, S_{sol} = \Phi_{sol}/\Phi, S_{cr} = \Phi_{cr}/\Phi \quad (2-1)$$

$$S_{air} + S_{sol} + S_{cr} = 1 \quad (2-2)$$

ここで Φ は有効空隙率[m³/m³]であり、添え字、airは空気、solは液相、crは塩の結晶を意味する。

2) 水分は蒸発や凝縮によって液相と気相の間で変化する。また水和塩の結晶の形成や溶解によって液相と結晶相に変化する。イオンは、析出、溶解する際に液相と結晶相間で相変化する。

3) 溶解した塩は、電場のないところでは巨視的に分離しないと仮定し、陽イオンと陰イオンは常に対の状態と輸送される。

4) 固相は他の相と質量交換をしない。

5) 気体の総量の圧力は一定で、大気圧に等しいものとする。

6) 塩の結晶は空隙を移動しない。

2-2-2. 質量収支式

水分およびイオンの収支式はそれぞれ式(2-2)、(2-3)で示される。

$$\text{水分収支} \quad \Phi \frac{\partial(S_{sol}\rho_{sol} + S_{cr}\rho_{cr})}{\partial t} = -\nabla \cdot (J_l + J_v) = \nabla \cdot (K_l \nabla p_c + \delta_v \nabla p_v) \quad (2-2)$$

$$\text{イオンの収支} \quad \Phi \frac{\partial(S_{sol}\rho_{sol}C)}{\partial t} + \Phi \frac{\partial(S_{cr}/V_{cr})}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho_l D_i^l \nabla C) - \nabla \cdot (C J_l) \quad (2-3)$$

ここで、 ρ は密度[kg/m³]、 C は塩のモル濃度[mole/kg]、 J_l は液相水分流[kg/m²s]、 J_v は気相水分流[kg/m²s]、 K_l は水分伝導率[kg/(m²s Pa)]、 δ_v は蒸気伝導率[kg/(m²s Pa)]、 P_c は毛管力[Pa]、 V_c は塩の結晶のモル体積[m³/mole]、 D_i^l はイオンの濃度勾配の拡散係数[m²/s]

ここで、水蒸気圧と毛管圧の関係は式(2-4)で示される。 a_w は水分活性[-]であり、純水の場合は $a_w = 1$ であり、塩溶液の場合は $a_w < 1$ である。 a_w を考慮することで、蒸気圧降下の影響を含んだ表現になっている。

$$P_v = a_w P_{v,sat} \exp(P_c / \rho_w R_v T) \quad (2-4)$$

$P_{v,sat}$ は飽和蒸気圧[Pa]、 ρ_w は水の密度[kg/m³]、 R_v は水蒸気の気体定数[J/Kmol]である。毛管圧と化学ポテンシャルの関係は水の密度 ρ_w [kg/m³]を用いて(2-5)で示されることから、(2-4)から化学ポテンシャルは(2-6)となる。(2-6)の右辺の第1項目はマトリックポ

テンシヤル、第2項は浸透(溶質)ポテンシヤルに相当する。

$$P_c = \rho_w \mu \quad (2-5)$$

$$\mu = R_v T \ln \left(a_w \frac{P_v}{P_{v,sat}} \right) = R_v T \ln \left(\frac{P_v}{P_{v,sat}} \right) - R_v T \ln(a_w) \quad (2-6)$$

$$\ln a_w = -\phi M_w \sum_j c_j \quad (2-7)$$

ここで水分活性 a_w [-]は、塩を含むことによる蒸気圧降下の影響を意味し、純水の場合は $a_w = 1$ となる。その値はピッツァー式²⁻³⁾から求めることが可能である。図2.1に硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムの水分活性 a_w を示す。

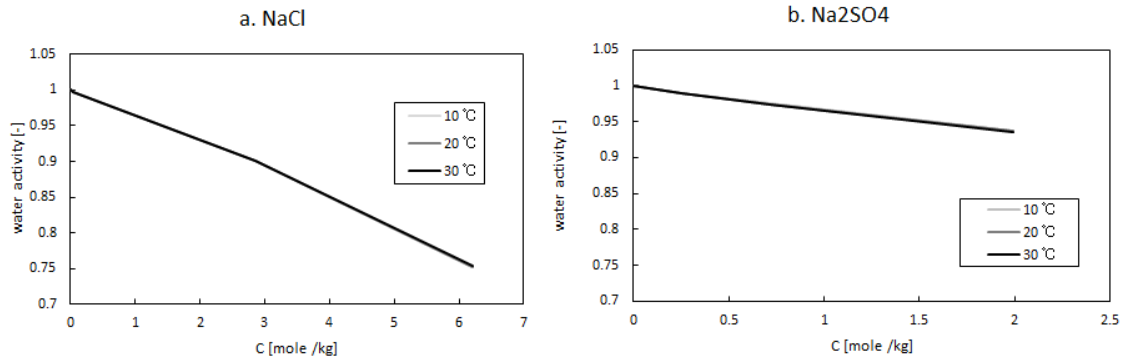


図2.1 塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの水分活性

2-2-3. エネルギー収支式

エネルギー収支式は以下の様に表される。ここでは塩析出に伴う潜熱と液水と蒸気の相変化に伴う潜熱を考慮している。

$$\frac{\partial \left((1-\Phi)C_{p,s}\rho_s + \Phi C_{p,l}S_l\rho_l + \Phi C_{p,cr}S_{cr}\rho_{cr} \right) (T - T_o)}{\partial t} + \frac{\partial \Phi L_{cr}S_{cr}\rho_{cr}}{\partial t} + \nabla q_e = 0 \quad (2-8)$$

ここで C_p は熱容量[J/(kg K)]、 L_{cr} は結晶-溶液の相変化熱[J/kg]、熱流 q_e は顕熱流 $q_{e,c}$ [J/(m² s)]と潜熱流 $q_{e,a}$ [J/(m² s)]の総和であり、以下の式で表される。

$$q_e = q_{e,c} + q_{e,a} = -\lambda \nabla T - (C_{p,v}(T - T_o) + L_v)\delta_v \nabla p_v - c_{p,l}(T - T_o)K_l \nabla p_c \quad (2-9)$$

ここで λ は熱伝導率[W/(m K)]、 L_v は蒸発潜熱[J/kg]である。

2-2-4. 塩の析出量

塩の結晶の収支式は式(2-10)で示される。

$$\Phi \frac{\partial(S_{cr}\rho_{cr})}{\partial t} = e_{crl} \quad (2-10)$$

ここで、液相と結晶相の間の質量変化速度 e_{crl} [kg/(m³s)]を定義する必要がある。一般に、塩の析出は溶液の濃度が飽和の溶解度を超える際に生じるとされるが、実験では飽和溶解度を超過飽和状態にならなければ析出が生じないことがしばしば観察される。そこで過飽和度が物質の相変化の駆動力と見なして、質量変化速度を表現する。

過飽和度 U はいくつか異なる定義が存在するが、熱力学的に正しいものは結晶と溶液の化学ポテンシャルの差から導かれ、溶液の水分活性 a と飽和時の水分活性 a_0 から次式で示される。

$$U = \frac{a}{a_0} \quad (2-11)$$

飽和度 U が結晶化の駆動力であると仮定し、結晶生成と溶解の速度は以下の式で表される。

$$e_{crl} = \xi K_{m,cr}(U - 1)^{g_{cr}}, U > U_{thr} \quad (2-12)$$

$$e_{crl} = -\xi K_{m,diss}(1 - U)^{g_{diss}}, U < 1 \quad (2-13)$$

ここで、 K_m [kg/m³s]と g [-]は動力学パラメータ、 U_{thr} は結晶生成が生じる過飽和である。これらのパラメータは塩の析出実験を行うことで求められ、過飽和度が高いほど生成速度が速くなることが確認されている。細孔内での塩の析出は自由水中(バルク溶液)からの析出とは異なるため、材料中での塩の析出速度と析出が開始する過飽和度をより正確に求めるには熱分析装置を利用した測定により実験的に求める必要がある^{2-4,5,6)}。 ξ [-]は毛細管が塩溶液で満たされる割合である。新しい結晶が核生成し成長するためには、過飽和度が閾値 U_{thr} を超えなければならない。析出と溶解では動力学パラメータ K_m 、 g とは閾値が異なる。

結晶化のモデル化には、動力学に加えて、結晶生成に利用な細孔容積も考慮する必要がある。結晶が成長する空間がない場合、結晶化は停止し、結果として濃度も低下する。

材料空隙中の溶液は、バルク溶液で結晶が成長するときよりも高濃度の状態を維持する。溶解は結晶が存在する場合のみ発生する。ある場所に結晶が存在すると、隣接する場所での結晶の核生成や成長に影響する。

これらの制約をすべて取り入れた安定な数値計算を行うため、質量交換の e_{crl} [kg/(m³s)]は次の式(2-14)で表される。

$$e_{crl} = f(S_{cr}, 1) \cdot \xi K_{m,cr} (\max(U, U_{thr}) - U_{thr})^{g_{cr}} + f(S_{cr}, 0) \cdot \xi K_{m,diss} (1 - \min(U, 1))^{g_{diss}} \quad (2-14)$$

関数 f は以下に示す目的のため導入されている。

1. 細孔容積が塩の結晶で占められると結晶化を停止する。

すなわち、 $S_{cr} < 1$ のとき $f(S_{cr}, 1) = 1$ 、 $S_{cr} \geq 1$ のとき $f(S_{cr}, 1) = 0$

2. 溶解は結晶が存在するときに生じる。

すなわち、 $S_{cr} > 0$ のとき $f(S_{cr}, 1) = -1$ 、 $S_{cr} = 0$ のとき $f(S_{cr}, 1) = 0$

以上に熱水分塩同時移動と析出、溶解の連成解析理論を記した。

塩の析出の有無や生成速度は過飽和度に依存し変化するが、過飽和度は溶液の塩濃度から求められる。また後述の(2.28)、(2.29)式に示す通り、粘性と表面張力の関係から、水分伝導率の変化を示すことが多いが、粘性、表面張力はどちらも溶液の塩濃度に応じて変化する。また塩溶液の吸水実験を行っている場合は、様々な濃度の塩溶液を用いて実験を行うことで塩濃度の対する関数 $f(C)$ を作成し示されることがある。以下に例として安福ら²⁻⁷⁾および Nicolai²⁻⁸⁾が作成した関数系を式(2-11)および(2-12)に示す。

$$K_{sol} = f(C) K_w \quad (2-15)$$

$$\text{安福 (2009): } f(C) = \left\{ 1 + \alpha \left(\frac{C}{C_0} \right) \left(\frac{\Phi_{sol}}{\Phi} \right) \right\}^{-1} \quad (\alpha: \text{定数}) \quad (2-16)$$

$$\text{Nicolai (2008): } f(C) = \frac{\rho_{sol}}{\rho_w} (1 - 0.03C) \quad (2-17)$$

以上から、特に溶液の塩濃度は水やイオンの移動のしやすさに影響し、塩の析出性状の支配的要因であることから、塩類風化の予測モデルの信頼性は塩濃度が精緻に予測可能であることが重要である。特にレンガのような一般に液水輸送が生じやすい材料の場合は、移流による物質輸送が与える影響が大きいのと考え、材料中の塩の存在が溶液の輸送に及ぼす影響を検討する。

2-3. 多孔質材料における溶液の流れの理論

多孔質材料の空隙構造が材料内での物質の輸送性状に及ぼすことは自明である。ここでは、毛管内での溶液の流れの理論を示し、空隙構造や溶液の物理的特性が輸送性状に及ぼす影響を整理する。

2-3-1. 円管内での溶液の流れ (Hagen-Poiseuille の流れ) ^{2-9,10)}

多孔質材料における溶液の流れに関する理論展開に先立ち、円筒管内での溶液の流れの理論を記す。

図 2.2 に示す、半径 R [m] の円管内を粘性流体が層流の状態で行く場合を考える。十分に発達した流れでは、速度の分布は放物線分布であり、円筒の上流と下流で放物線上の速度分布は変わらない。ここで、円管内の半径 r 、微小長さ dx の円筒に作用する力の釣り合いを考えると、円筒の両底面に働く圧力は上流で p [N/m²]、下流で $p + \frac{dp}{dx} dx$ であり、円筒表面にはせん断応力 τ [N/m²] が作用するので、力のつり合いは次式のようになる。

$$\pi r^2 p - \pi r^2 \left(p + \frac{dp}{dx} dx \right) - 2\pi r \cdot dx \cdot \sigma_s = 0 \quad (2-18)$$

これを整理すると、せん断応力 σ と r の関係は(2-19)式となる。

$$\sigma_s = -\frac{1}{2} \frac{dp}{dx} r \quad (2-19)$$

ここで、流体のせん断応力と粘性 η [Pa · s] の関係は、位置 r での流速を u [m/s] とすると次式で示される。

$$\sigma_s = -\eta \frac{du}{dr} \quad (2-20)$$

(2-19) と (2-20) より

$$\frac{du}{dr} = \frac{1}{2\eta} \frac{dp}{dx} r \quad (2-21)$$

ここで r について積分すると $r=R$ のとき $u=0$ より、管内の位置 r の流速は(2-22)となり、この流れをハーゲン・ポアズイユ (Hagen-Poiseuille's flow) の流れ ²⁻⁹⁾ という。

$$u = -\frac{1}{4\eta} \frac{dp}{dx} (R^2 - r^2) \quad (2-22)$$

また管内の平均流速は、(2-22)を円筒座標系で積分し、断面積で割ることで求められる。

$$u_m = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r dr \cdot u = -\frac{1}{2\eta R^2} \frac{dp}{dx} \int_0^R (R^2 - r^2) = -\frac{\pi R^2}{8\eta} \frac{dp}{dx} \quad (2-23)$$

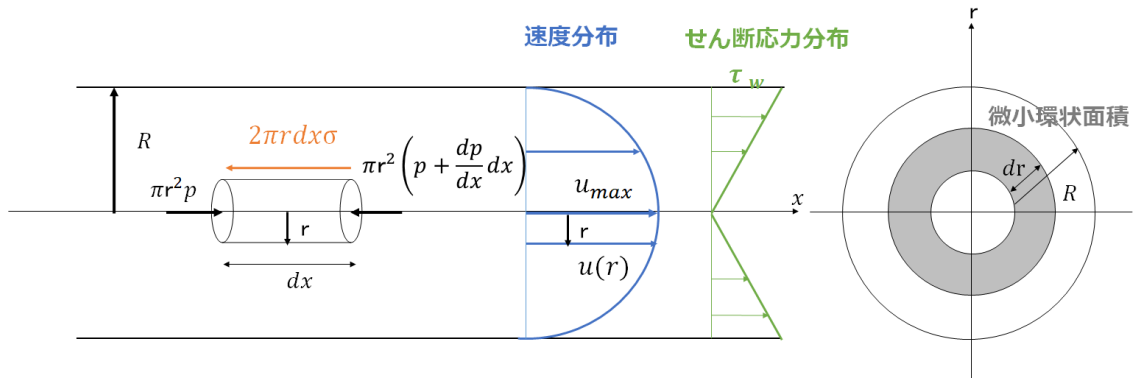


図 2.1 円管内の層流

2-3-2. 多孔質材料中の溶液の流れに関する理論 (Kozeny-Carman 式の導出)^{2-11,12)}
 巨視的な溶液の流れを示すダルシー則と管内の層流流れを表すハーゲン・ポアズイユの流れ (Hagen-Poiseuille's flow) の関係から多孔質材料中での溶液流れの理論へ展開する。ここでは図 2.3 (a) に示すような分岐のない流路が材料中に複数本あるような状況を想定し、直管の集合体での溶液の流れを取り扱う。

多孔質材料と通る流体の流速と圧力損失は以下のダルシー則に則り記述される。

$$\bar{u} = -\frac{k}{\eta} \frac{dp}{L} \quad (2-24)$$

k を固有透過度 [cm^2]、管の長さを L_e [cm]、管の直径を d_e [cm] とする。

一本の管路内の水の流れを決めるハーゲン・ポアズイユ (Hagen-Poiseuille's flow) の流れより、平均流速 [cm/s] は次式となる。

$$u_m = -\frac{d_e^2}{32\eta} \frac{dp}{L_e} \quad (2-25)$$

円管群の断面積を A_e [cm^2]、多孔質体の断面積を A [cm^2] とする。直管を通る流速 Q_e [cm^3/s]

と多孔質体を通る流速 Q [cm^3/s] は等しく、次式となる。

$$\frac{Q_e}{Q} = \frac{u_e A_e}{\bar{u} A} = \frac{u_e A_e L_e L}{\bar{u} A L L_e} = \frac{u_e V_e L}{\bar{u} V L_e} = 1 \quad (2-26)$$

ここで V_e は空孔の容積 [cm^3]、 V は多孔質体の容積 [cm^3] である。

空隙率が $\Phi = V_e/V$ であることから、

$$u_e = \frac{1}{\Phi} \frac{L_e}{L} \bar{u} \quad (2-27)$$

円管群の周長を Γ_e [cm] とすると、相当直径 d_e [cm] は

$$d_e = \frac{4A_e}{\Gamma_e} = \frac{4A_e L_e / AL}{\Gamma_e L_e / AL} = \frac{4V_e / V}{\Gamma_e L_e / V} = \frac{4\Phi}{s_b} \quad (2-28)$$

ここで、実質部の容積 V_s [cm³] とし、容積基準の比表面積を $s_b = \Gamma_e L_e / V_s$ とすると、

$$s_b = \frac{\Gamma_e L_e}{V} = \frac{\Gamma_e L_e V_s}{V_s V} = s_v (1 - \Phi) \quad (2-29)$$

これにより求まる以下の式を Kozeny-Carman の式という。

Kozeny-Carman 式:

$$\bar{u} = -\frac{\Phi^3}{2S_b^2 \eta} \left(\frac{L}{L_e}\right)^2 \frac{\Delta P}{L} = -\frac{\Phi^3}{k_o s_b^2 (1-\Phi)^2} \frac{\Delta P}{L} \quad (2-30)$$

ここで k は Kozeny 定数と言ひ、空隙構造の幾何学形状の影響を内包する定数である。

$$k_o = k_o' \left(\frac{L_e}{L}\right)^2 = k_o' \tau^2 \quad (2-31)$$

ここで τ は屈曲度[-]を表す。この定数 k_o' は、空隙の交差や収斂といった要素の影響を含むことになる。

上記の Kozeny-Carman 式は管と管の交差が無いこと、管が円管と見なせるという仮定のもと導出されている。しかしながら実際には図 2.2 に示すように、空隙の交差が存在し、空隙の径の大きさが一つの流路の中で小さくなったり、円管よりはるかに複雑な形状を有するため、これらの空隙の幾何学性を考慮するために修正係数を実験的に求める必要がある。この趣旨で Kozeny²⁻¹³⁾ は定数 k_o を管の形状に応じて、円形の時 2、正方形の時 1.78、正三角形の時 1.67、細長いとき 1.5 を与えたが、Carman²⁻¹⁴⁾ が経験的に $k_o = 5$ を用いることを提案し、一般にはこの値を用いて表現されることが多い。

このように管の分岐や形状といった幾何学形状に関して考慮できていない部分があるものの、Kozeny-Carman 式は有効空隙率、比表面積、屈曲度といった空隙構造に関するパラメータが水分の移動係数に影響を与えることを理論的に示している。また土粒子や石材を対象に一定の妥当性が検証確認されていることから^{2-12, 15, 16)}、本論文では、第 6 章において塩の析出に伴う空隙構造の変化が透水係数に与える影響を議論するには、この式を参照し、評価を行う。

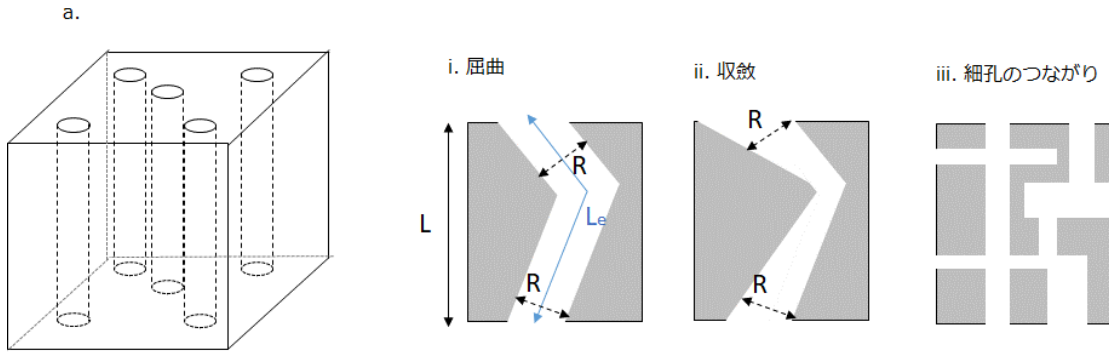


図 2.2 空隙の交差の無い多孔質体(a)と溶液の輸送性状に影響を及ぼす空隙構造

2-3-3. 溶液の物理的特性が多孔質材料中の溶液の流れに与える影響

加えて、毛管を流れる溶液の物理的特性による移動特性の変化について整理する。ここでは材料界面でのイオンの吸着が存在しない場合、電気的中性を保つように陽イオンと陰イオンが一体となって流れるという仮定の下論じる。

ダルシー側より毛管力による多孔質材料中の液相水分流は以下の式で表される。

ここで K_w は水分伝導率[m²/s]である。

$$J_{wl} = -K_w \nabla p_c = -k \frac{1}{\eta_w} \nabla p_w \quad (2-22)$$

ここで毛管圧 p_c は表面張力 γ [N/m]と細孔半径 R [m]より、式(2-23)で表されることから、塩溶液の毛管力による流れを整理すると式(2-24)となる。

ここで添え字 sol は溶液、w は純水意味する。

$$p_{c,w} = \frac{2\gamma_w \cos \theta}{R} = \frac{2\gamma_w}{R}, \quad p_{c,sol} = \frac{\gamma_{sol}}{\gamma_w} p_{c,w} \quad (2-23)$$

$$J_{sol} = -K_{sol} \nabla p_{c,sol} = -k \frac{1}{\eta_{sol}} \frac{\gamma_{sol}}{\gamma} \nabla p_{c,w} \quad (2-24)$$

(2-22)式と(2-24)式により、純水と塩溶液の水分伝導率は以下の関係が成立する。

$$K_{sol} = \frac{\eta_w \gamma_{sol}}{\eta_{sol} \gamma_w} K_w \quad (2-25)$$

また含水率勾配の水分拡散係数 D_{wl} と水分伝導率の関係は $K_w = D_w \left| \frac{\partial w_{sol}}{\partial p_c} \right|$ であり、含水率勾配の水分拡散係数 D_w [m²/s]に対しても以下の関係が成立する。

$$D_{sol} = \frac{\eta_w \gamma_{sol}}{\eta_{sol} \gamma_w} D_w \quad (2-26)$$

本研究の第4章では塩溶液の吸水実験を行い、溶液中の塩の存在による溶液の移動特性を実験的に求める。まずは(2-26)式と比較し、溶液の物理的特性で焼成レンガ内の溶液移動が説明可能か検証を行う。

2-4. 空隙表面電荷が物質移動性状に及ぼす影響

イオンは荷電粒子であることから、材料表面電荷が存在する場合、電気的影響を受ける。焼成レンガの電気的特性は定かでないものの、原材料に含まれる粘土鉱物は負の電荷を有するため、その作用に伴う移動特性の変化が生じる可能性がある。

本項ではまず表面電荷を有する材料の固液界面において生じる電気的な特性やそれによって引き起こされるイオンの吸着について説明する。また、核磁共鳴装置(NMR)を用いた測定により多孔質材料の塩溶液の吸水過程にイオンの吸着現象が生じることを確認した研究事例から、材料の表面電荷が溶液輸送に与える影響を考察する。

2-4-1. 表面電荷近傍の電気的特性とイオンの分布^{2-17,18)}

材料が電荷を有する場合、表面の電荷により電位が発生し、液相中の対イオン（表面電荷と反対符号の電荷を持つイオン）を引き付け、逆に共イオン（表面電荷と同符号の電荷を持つイオン）を遠ざける。その結果、帯電した固体表面近傍では対イオンと共イオンの分布が一様でなくなる。

この表面電荷による電位に応じて、対イオンと共イオンの分布ができる領域を電気二重層といい、固体表面近傍の固定層(Stern層)とその外側の拡散層に分けられる(図2.3)。固定層(Stern層)は固体表面に吸着したイオンの層であり、表面との引力により対イオンが強く固定されているため、この部分では熱力学的な物質の輸送は生じない。拡散層では熱運動によるイオンの拡散によって、Poisson-Boltzmann方程式に従い、対イオン濃度が徐々に減少する。

拡散層におけるイオンの分布性状は表面電荷によって生じる電位に支配される訳だが、平坦な表面における電位と電荷密度の関係はPoisson-Boltzmann方程式により次式で示される。

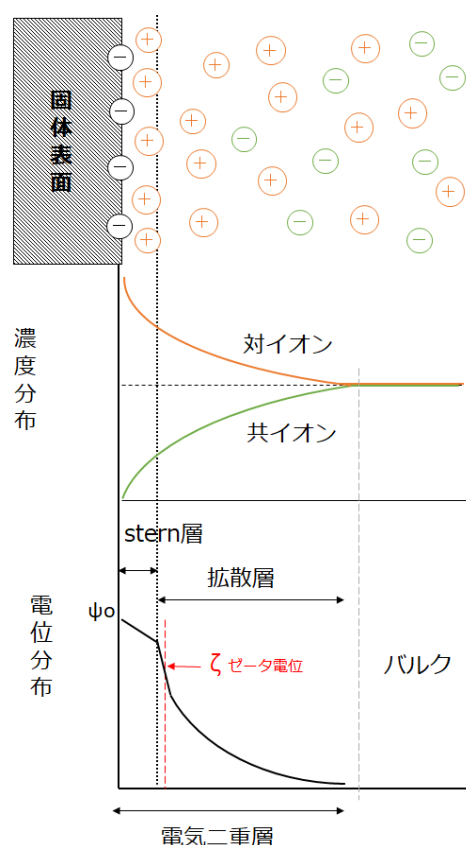


図2.3 電気二重層の模式図

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho_e}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{c_s e}{\varepsilon\varepsilon_0} (e^{-e\psi(x)/(k_B T)} - e^{e\psi(x)/(k_B T)}) \approx \frac{2c_s e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \psi \quad (2-14)$$

ここで ψ は電位[mV]、 ρ_e は局所電荷密度[C/m³]、 ε は溶質の比誘電率[-]、 ε_0 は真空の誘電率[F/m]、 c_s は塩濃度[mol/l]、 e は単位電荷[C]、 k_B はボルツマン定数[J/K]、 T は絶対温度[K]である。

$1/\kappa$ はデバイ長[m]といい、拡散二重層の厚みに相当する。

κ はイオンの容積基準の濃度 C_i [mol/m³]とイオンの価数 Z_i [-]から以下の様に求まる。

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \sum_i c_i^0 Z_i^2 \quad (2-14)$$

上述の通り、電気二重層内の溶液は、表面電荷による電位の影響で表面電荷の影響を受けない溶液であるバルク溶液とは異なる振る舞いをする。外部からの圧力(電圧)が存在する場合、拡散層と固定層の間を境界にして電解質溶液の輸送が生じる。この輸送が生じるすべり面での電位をゼータ電位 ζ [mV]と言う(図 2.3 参照)。ゼータ電位は固相表面電位に関して実験により唯一得られる指標であり、表面電位 ψ_s [mV]を近似的に示すことができると考えられる。本研究の第5章では、焼成レンガの電気的特性を評価するために、このゼータ電位の測定を行う。

2-4-2. 多孔質材料中での吸水過程の陽イオンの吸着現象²⁻¹⁹⁾

第1章で示した通り、レンガや石材を対象に材料表面のイオンの吸着現象に言及した事例は極めて少ない。ここではケイ酸カルシウムレンガを対象に、塩溶液の吸水過程においてイオンと材料表面での相互作用の影響を指摘した L.Pel (2000)²⁻¹⁹⁾の検討結果から、イオンの吸着特性を有する材料における塩溶液の移動特性に関して考察する。

L.Pel は核磁気共鳴装置 (NMR) を用いて 4 mole/kg の NaCl 塩溶液を吸水させ、その際の自由水中の Na と H の材料内の分布の経過時間変化を測定した。図 2.4 は H の測定値から求めた含水率と Na の濃度をボルツマン変換した結果である。物質が増加する際の $xt^{-1/2}$ が大きい程、移動速度が速いことを意味しており、水分の移動速度に対して Na の移動に遅れが生じていることが見て取れる。また重量測定から求めた材料中の NaCl の量と吸水した溶液の容積から求めた NaCl の量が合致したことから、材料中の Na イオンの量は吸水された溶液に含まれる分存在するはずであるが、NMR で検出された Na イオン量は、材料内に実際に存在すると考えられる Na イオンの量の約 1/3 であった。NMR による測定は原子の種類だけでなく、原子が置かれている状況、すなわち拘束条件の違いの影響も受けるため、検出されなかった分は材料に Na が吸着した可能性が高いと筆者は考察している。

こうしたイオンの吸着は材料の表面電荷の影響によって生じているものと考えられる。

ここで L.Pel (2000) の測定結果を利用し、純水と 4 モルの NaCl 溶液吸水時の水分拡散係数を求めることで、表面電荷を有する材料における溶液の移動性状に関して検証を行った。図 2.5(右)は、測定結果 (図 2.5 左) から求めた純水吸水時と 4 モルの NaCl 溶液吸水時の水分拡散係数である。水分拡散係数の同定は、第 3 章に示すボルツマン変換²⁻²⁰⁾により行った。図中の波線は、式(2-26)を用いて求めた、塩溶液の物理特性から想定される水分拡散係数である。塩溶液の吸水実験の測定結果から求めた NaCl 溶液の拡散係数は式(2-26)の関係から求めたものより小さく、ケイ酸カルシウム煉瓦においては溶液の表面張力、粘性といった溶液の物理的特性から想定されるよりも吸水速度が低下することが確認された。

以上の結果から表面電荷を有し、材料表面でイオンの吸着が生じるような多孔質材料での塩溶液の移動は、溶液の物理的特性のだけでは説明出来なくなる可能性が示された。

材料表面でのイオンの吸着が生じる際は前述の通り、材料表面近くで強く吸着したイオンにより、溶液の移動が可能な領域に相当するみかけの細孔半径が低下する。しかしながら電気二重層の長さはせいぜい数ナノメートルであることから、見掛けの細孔半径の低下が溶液の移動に及ぼす影響はわずかであろう。

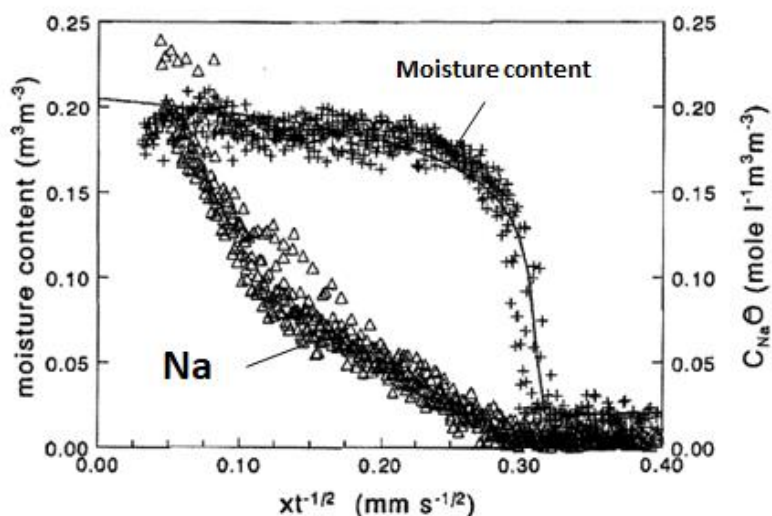


図 2.4 NMR による Na イオンと H イオンの λ - profile (L.Pel 2000)²⁻¹⁹⁾

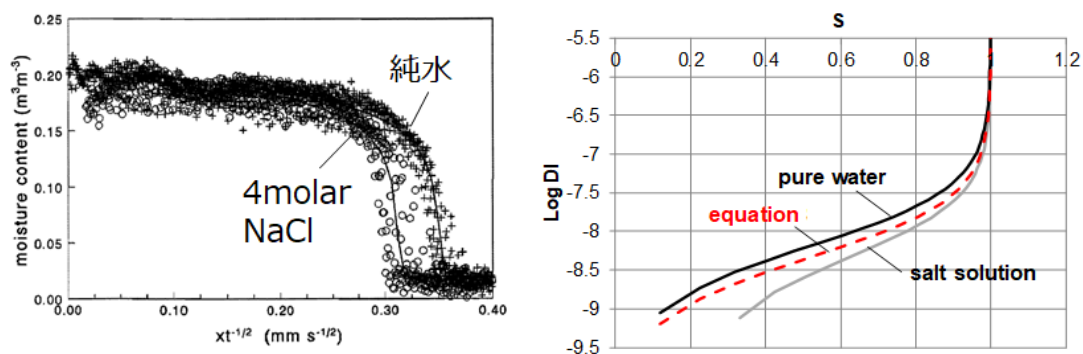


図 2.5 L.Pel (2000) による純水と 4 mole/kg NaCl 塩溶液吸水時の λ -profile (左)²⁻¹⁹⁾,

λ -profile から求めた拡散係数 (右)

2-5. まとめ

第2章では、熱水分塩の同時移動と析出溶解の連成解析の基礎理論を示し、計算を行う上で必要な物性条件について整理した。塩類風化の予測においては、塩濃度が溶液の移動性状と塩析出の支配的要因になることから、塩濃度を精緻に再現することが重要である。

また材料中の溶液の流れの理論を示し、溶液移動に影響を及ぼす因子として空隙構造や溶液の物理的特性が与える影響を整理した。空隙の分岐や収斂といった空隙の幾何学形状に関わる要素で一部考慮できていないものがあるものの、溶液の流れの理論から導出された Kozeny-Carman 式で有効空隙率、比表面積、屈曲度といった空隙構造に関するパラメータと溶液の物理的特性の影響を考慮した検討が可能であると考え、この式を用いて第6章において塩の析出に伴う空隙構造の変化が溶液の移動に与える影響を評価することにした。

さらに表面電荷が存在する場合の材料表面近傍の電解質溶液中のイオン分布の支配則を示した。塩溶液の吸水過程においてイオンの吸着が確認された先行研究の実験結果を元に純水と NaCl 塩溶液の拡散係数と同定した。その結果、溶液の表面張力と粘性といった物理的特性で想定されるより吸水速度が低下した。表面電荷が溶液の移動に及ぼす影響は、第5章において電気粘性効果による見かけの粘性係数の増加の観点で検討を行う。

参考文献

- 2-1) H. Derluyn, SALT TRANSPORT AND CRYSTALLIZATION IN POROUS LIMESTONE: NEUTRON - X-RAY IMAGING AND POROMECHANICAL MODELING, PhD thesis, ETH Zurich, No.20675、2012
- 2-2) H. Derluyn, P. Moonen, J. Carmeliet, Deformation and damage due to drying-induced salt crystallization in porous lime stone, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 63 (2014) 242-255
- 2-3) Steiger M, Kiekbusch J, Nicolai A (2008) An improved model incorporating Pitzer equations for calculation of thermodynamic properties of pore solutions implemented into an efficient program code. *Constr Build Mater* 22(8):1841–1850. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.04.020
- 2-4) Rosa Maria Espinosa, Lutz Franke, Gernod Deckelmann, Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 1758–1773
- 2-5) Espinosa-Marzal RM, Scherer GW (2008a) Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. *Environ Geol* 56(3–4):605–621. doi: 10.1007/S00254-008-1441-7
- 2-6) M. Koniorczyk, Modelling the phase change of salt dissolved in pore water Equilibrium approach, *Construction and Building Materials*, 24(7),1119-1128, doi:10.1016/j.combuildmat.2009.12.031, 2010
- 2-7) 安福勝、銚井修一、高田暁、箸方稔、塩の影響を考慮した布における熱・水分同時移動 第2報一 熱・水分・塩の同時移動モデルと浸透・蒸発過程の解析、*空気調査・衛生工学会論文集*
- 2-8) A. Nicolai, Modeling and numerical simulation of salt transport and phase transitions in unsaturated porous building materials, Ph.D thesis of Technical University Dresden, 2007
- 2-9) G. Hagen, *Ann. Phys. Chem.*, 46, 423-442 (1839)
- 2-10) 金原粲、*流体力学 シンプルにすれば「流れ」が分かる*, 実教出版, p152-155
- 2-11) 宇野尚雄、杉井俊夫、神谷浩二、比表面積測定に基づく土粒子物性と透気性・透水性の考察、*土木学会論文集*, no. 469、 pp. 25–34、1993
- 2-12) 中島耀二、田中達夫、透過法による粒度測定について、*北海道大学工学部研究報告*、60、1-10、1971
- 2-13) J. Kozeny, "Ueber kapillare Leitung des Wassers im Boden." *Sitzungsber Akad. Wiss.*, Wien, 136(2a): 271-306, 1927.
- 2-14) P.C. Carman, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 15, 1937, 150
- 2-15) Hamamoto S. et al. 2016 Pore network structure linked by X-ray CT to particle

- characteristics and transport parameters, *Soils and Foundations*, 54(4), 676-690
- 2-16) Takahashi M. et al. 2007. Microstructure in Kimachi sandstone obtained with mercury intrusion porosimetry and μ -focus X ray CT structure analysis. *Journal of the Japan Society of Engineering Geology*, 52, 184-191
- 2-17) Butt, H. J., et, al., 2013, Physics and Chemistry of Interfaces, Third Revised and Enlarged Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany
- 2-18) ウィリアム・ジュリー、ロバート・ホートン著、取手伸夫監修、土壌物理学 土中の水・熱・ガス・化学物質移動の基礎と応用、築地書館、p.16-22、2006
- 2-19) Pel, L., Kopinga, K. and Kaasschieter, E. F. , Saline absorption in calcium-silicate brick observed by NMR scanning (RANA : reports on applied and numerical analysis; Vol. 9931), Technische Universiteit Eindhoven, 2000
- 2-20) J. Carmeliet, et.al, "An improved moisture diffusivity model for porous building materials, 2007

第3章 焼成レンガの空隙構造と水分移動物性

3-1. はじめに

第3章では次章以降の実験で用いる2種類の国産レンガの組成、空隙構造、水分移動特性について述べる。塩類風化は材料内での水分の吸水(吸湿)蒸発に伴う、塩の析出と溶解の繰り返しによって生じる現象であるため、水分の移動特性とそれに影響する空隙構造の把握が重要である。特に熱水分同時移動解析においては、水分の移動特性を示す物性値として水分伝導率が必要になる。水分伝導率は図3-1に示す通り、平衡含水率曲線(または等温吸着線)、水蒸気拡散係数、水分拡散係数の3つのパラメータから成る物性値であるが、本研究では特に塩溶液の移動特性について着目することから上記物性値のうち水分特性曲線と水分拡散係数に注目する。

$$\text{水分流} \quad J_{wl} = K_w \frac{\partial P_c}{\partial z}$$

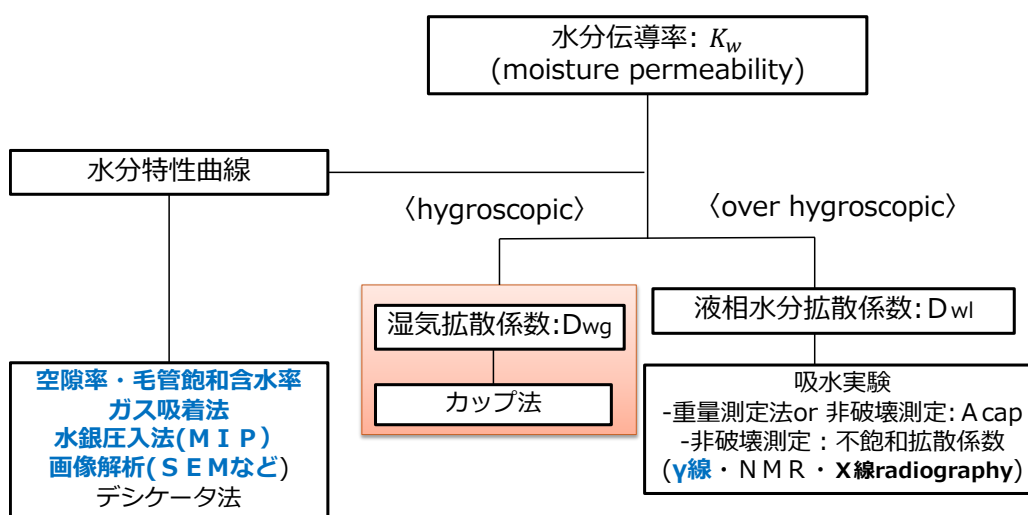


図 3.1 水分伝導率の同定に必要な物性値とその代表的な測定手法

3-2. 第2部の実験に用いるレンガの組成

本研究では、日本国内の異なる地域で作られた2種類の国産レンガ（以下では Brick1, Brick2 と称する）を使用する。Brick1 は、香川県産の焼成レンガ(第一セラミック興業株式会社)であり京都市内のホームセンターで購入した物である。Brick2 は、愛知県碧南市のレンガ工場（岡本レンガ）で作成してもらったものである。成形方法は押し出し成形で、焼成温度は約 1080 度である。表 3.1 にレンガの原材料に関して製造元に聞き取り調査を行った結果を示す。なお Brick2 に関しては厳密な組成は明らかではないが、同地域の瓦の組成とおそらく同じであろうと回答を得たためその値を記す。レンガの原料は、最適な粒度分布（約 30%の粘土、約 50%のシルト、約 20%の粗粒）になるように調整されており、Brick1 では組成に応じて2つの地域から採取した砂を混合している。

また製造元から提供されたる粘土鉱物の種類の分析結果および原材料中に含まれ物質の化学組成を表 3.2、表 3.3 に示す。表 3.2 に示す Brick1 の鉱物の種類は現地の産業試験センターで X線回折を行った結果であり、Brick 2 の鉱物の種類は、この地域の粘土に含まれる鉱物に関する地質学者の知見である。含まれる粘土鉱物の陽イオン交換特性（CEC）とゼータ電位を文献から整理した。Brick1 と Brick2 の原料に含まれる粘土鉱物の種類は異なるが、Brick1 には kaolin（ハロイサイト）、chlorite、mica、Brick 2 には kaolin、sericite、montmorillonite などが含まれている。これらの鉱物は陽イオン交換特性（CEC）を有することから表面電荷を有していることが分かる。これらの原材料に含まれる鉱物および化学物質がレンガの焼成後にどのような物質になっているかは不明であるが、一般には焼成によって原料からの鉱物組成が変化し、ムライト ($3\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) や余剰の SiO_2 からクリストバライトやガラス相が生成するとされている³⁻¹⁾。第2部の第5章において表面電荷が塩溶液の移動特性に及ぼす影響を評価するため、焼成後のレンガのゼータ電位と陽イオン交換容量（CEC）の測定を行う。

表 3.1 レンガの原材料の組成 (粒形による分類)

	比率		砂		
			粘土 ($\sim 5 \mu\text{m}$)	シルト ($5\sim 63 \mu\text{m}$)	粗 粒 子 ($63\sim \mu\text{m}$)
Brick 1	50%	Toyonaka	35~45%	40~50%	10~20%
	50%	Yamamoto	15~30%	50~70%	10~20%
Brick 2	100%	Mikawa	About 30%	About 50%	About 20%

表 3.2 粘土に含まれる鉱物 (~5 μ particle)

	Kind of mineral	CEC (mmolc / kg)	Zeta potential (μ mol m ⁻²)
Brick 1	quartz	Almost zero ³⁻²⁾	-
	feldspar	-	-
	kaolin	3 - 15 ³⁻³⁾	6.0 - 7.5 ^{3-3,3-4)}
	chlorite	2-10 ³⁻⁵⁾	-
	mica	10 - 40 ³⁻³⁾	1.0 - 2.0 ^{3-3,3-4)}
Brick 2	quartz	Almost zero ³⁻³⁾	-
	feldspar	-	-
	kaolin	3 - 15 ³⁻⁴⁾	6.0 - 7.5 ^{3-3,3-4)}
	sericite	10 - 40 ³⁻⁴⁾	1.0 - 2.0 ^{3-3,3-4)}
	montmorillonite	80-150 ³⁻⁶⁾	-

表 3.3 原材料に含まれる物質の化学組成

	Brick1	Brick2
SiO ₂	70.379	67.13
Al ₂ O ₃	18.548	18.15
Fe ₂ O ₃	4.632	4.14
K ₂ O	2.458	2.26
Na ₂ O	1.35	0.87
MgO	0.984	0.46
CaO	0.839	0.6
TiO ₂	0.581	0.62
ZrO ₂	0.031	0.05
P ₂ O ₅	0.031	0.04
BaO	0.043	-
MnO	0.038	-
SO ₃	0.025	-
Rb ₂ O	0.011	-
SrO	0.011	-
ZnO	0.008	-
Y ₂ O ₃	0.004	-
Igloss	-	6.24

3-3. 密度・飽和含水率・空隙率の測定

Brick 1 および Brick 2 の密度、飽和含水率、空隙率は、重量測定により測定した。試験体を 120°C で乾燥させ乾燥重量を測定したのち、飽和含水率は大気圧条件下、空隙率は真空状態において蒸留水を平衡状態に至るまで吸水させた際の重量を測定した。吸水した水分の溶液と試験体の見掛け密度から、飽和含水率、空隙率を求めた。

本研究ではレンガの不均質性の影響を検討するため、一般規格サイズ (100 mm × 210 mm × 60 mm) の同一試料を 30 mm 厚に切断した 60 mm × 100 mm × 30 mm サイズの試験体 6 体を測定に用いた。なお試験体には端から 1 - 6 の試験体番号を付与した。表 3-4 に密度、飽和含水率、空隙率の平均値とばらつきを、図 3.2 に試験体の長辺の長さの分布を、図 3.3 に毛管飽和含水率の分布を、図 3.4 に空隙率の分布をそれぞれ示す。参考のため Brick 2 と同じ組成で低温焼成 (900 °C) されたレンガも同様の方法で測定を行い図中に "Brick 2 900°C" と表記し結果を示している。長辺の長さは端部 (1, 6) は中央 (3, 4) と比べると 1 mm から 1.5 mm 短いことが分かる。また飽和含水率は Brick 2 - 1 を除けば、ほとんど分布が無いのに対して、空隙率は Brick 1 と Brick 2 とともに端部 (1, 6) が中央部 (3, 4) の 0.02 m³/m³ ほど小さいことが分かる。Brick 2 と同じ原材料、形成方法で低温焼成したものに関しては空隙率の分布が見られないことから、おそらく焼成過程のガラス化や焼き締まりの程度の違いが影響しているものと考えられる。

表 3.4 レンガの密度、飽和含水率、空隙率の平均値

	密度(kg/m ³)	飽和含水率 t (m ³ /m ³)	空隙率 (m ³ /m ³)
Brick 1	1910 (1890-1925)	0.175 (0.173-0.176)	0.225 (0.221-0.229)
Brick 2	1906 (1897-1921)	0.172 (0.159-0.178)	0.240 (0.228-0.244)

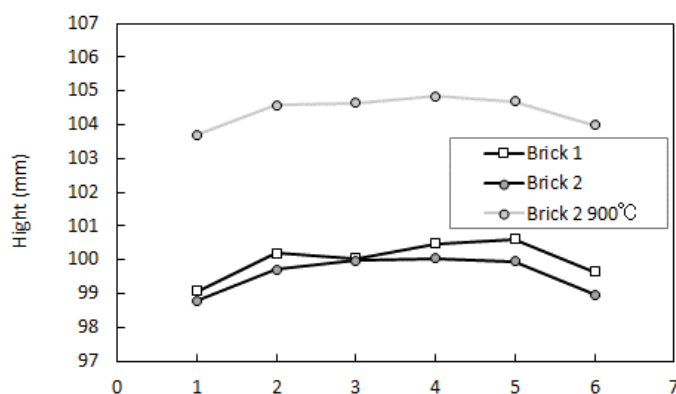


図 3.2 長辺の長さ

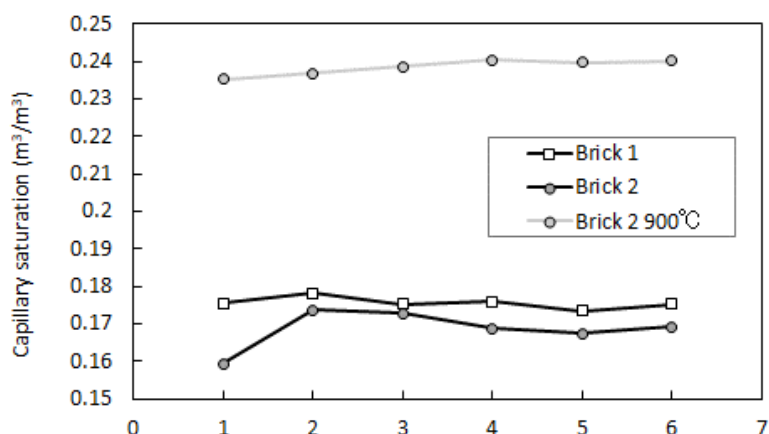


図 3.3 毛管飽和含水率の分布

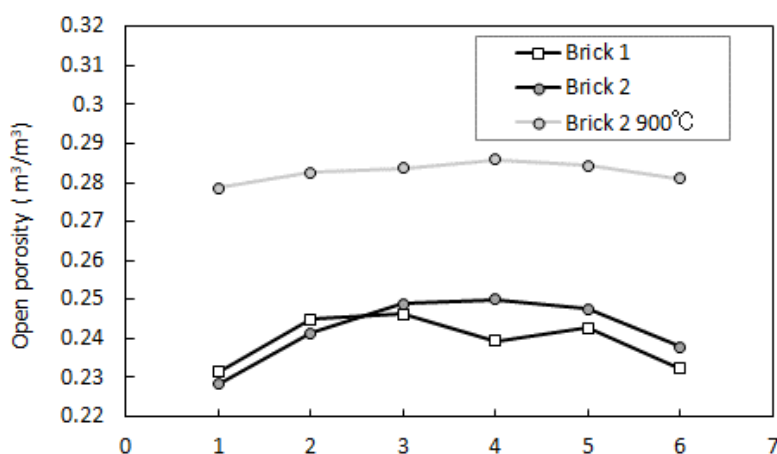


図 3.4 空隙率の分布

3-4. 細孔径分布の測定

3-4-1. 細孔半径と水分移動メカニズムの関係

多孔質材料の空隙構造は水分吸着特性や水分移動特性や化学的相互作用が生じる表面積を決定づけるため、その把握が重要である。図 3.5 に細孔半径と水分移動メカニズム、その測定方法の関係を示す。

Klopfer³⁻⁷⁾は水分移動メカニズムに応じて細孔径を 3 種類に分類した。細孔径が $0.1 \mu\text{m}$ より小さい径は、micro pores と分類され、ここでは相対湿度(99%以下)に応じた毛管凝縮や水分吸着が生じる。細孔径 $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ の径では、毛管力による溶液の流れが生じることから capillary pores と分類される。それより大きな径は macro pores と分類され、重力など

の荷重が溶液に係る際に流体の流れが生じる^{3-7, 8)}。

細孔径分布の一般的な測定方法としては、ガス吸着法、水銀圧入法、X線小角散乱法、画像処理法が挙げられるが、図3.5に示す通り、測定方法により評価可能な径の範囲が決まっているため測定する材料の細孔径のサイズに応じて測定法を組み合わせる必要がある。

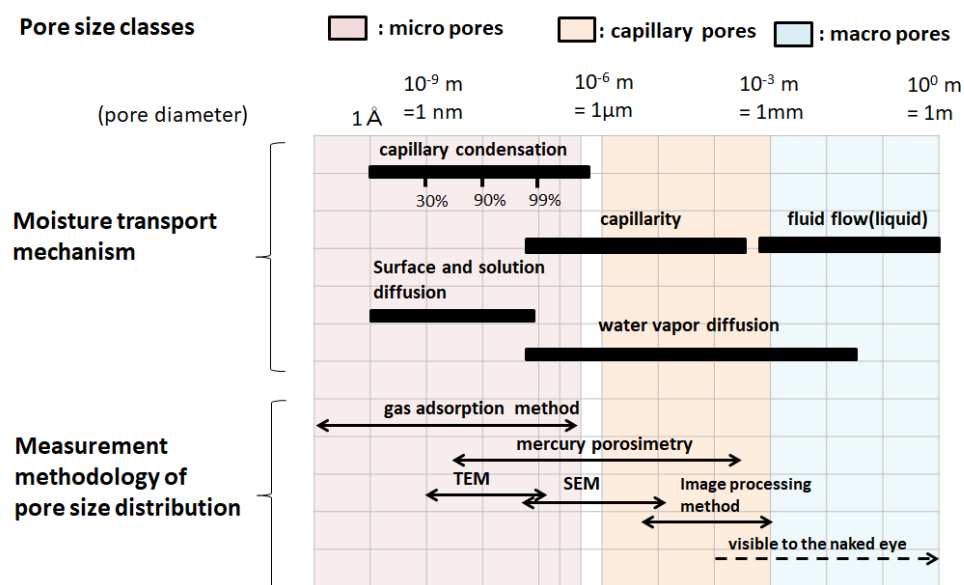


図3.5 細孔径に対する水分移動メカニズムと細孔系分布の測定法の対応関係^{3-8, 3-9)}

3-4-2. 細孔径分布の測定概要

a. ガス吸着法

毛細管空隙内に存在する水は、平衡する相対湿度と細孔の半径に応じて吸着水、毛管凝縮水として存在することが多分子層吸着-毛管凝縮説として知られ、等温吸着曲線から細孔径分布を知る方法の基礎となっている。吸着等温線において、細孔内部の吸着質の量が多くなると、吸着質は液体として存在することがあり、これを毛管凝縮と呼ぶ。この毛管凝縮段階においては Kelvin 式(3-1)が成立し、ガス吸着法における比較的大きい細孔の分布測定はこの現象を利用している。

$$\ln(p/p_0) = -2V_L \gamma \cos\theta / rRT \quad (3-1)$$

b. 水銀圧入法

円筒形の半径 r [m]の細孔に表面張力 γ [N/m²]、接触角 θ の液体が入ると、平衡状態では表面張力により液体を押し出す方向に働く力、 $-2\pi r \gamma \cos\theta$ が発生する。この力に対して液体を押し込む方向に加わる力、 $\pi r^2 p$ は等しくなる。よって水銀圧入法による圧力と細孔系の

関係は、次の Washburn 式を用いて算定される⁵⁾。

$$\pi r^2 p = -2\pi r \cos \theta \quad (3-2)$$

$$rp = -2\gamma \cos \theta \quad (3-3)$$

圧力と細孔系の関係は算定に用いる接触角、表面張力の値により異なり、セメント硬化体と水銀の接触角として 117°、他の乾燥方法による試料で 130° ~ 140° の値が多く使用されている³⁻⁹⁾。なお以下の測定では接触角 130°、表面張力 485[dynes/cm]とし、算定を行っている。

3-4-3. 細孔径分布の測定結果

図 3.6 に水蒸気吸着法により測定された蒸気圧と含水率の関係を示す。Brick 1 と Brick 2 の水分吸着量の差はあまり無く、ともに 0.01[m³/m³]以下であることから、毛管凝縮が生じにくいつまり、nano pore の量が少ない材料と考えられる。

図 3.7 に水銀圧入法により測定された細孔径分布を示す。Brick 1 については 1 回、Brick 2 については 3 回測定を行った結果を示す。Brick 2 に関して、2 回目 (Brick 2-2) と 3 回目 (Brick 2-3) の測定でほぼ同様の測定結果が得られたことから、この 2 回目、3 回目の結果が妥当な値と考えられる。Brick 1 および Brick 2-1 では 4 μm 付近を境に細孔径のピークが 2 つ生じているが、これは低湿、高湿セルの境界の影響の可能性が高く、おそらく Brick 1 に関して Brick 2 の 2 回目、3 回目の測定結果と同様になだらかな分布を有するものと考えられる。また、Brick 1 も Brick 2 も 1 ~ 10 μm の空隙を多く有することから、これらの材料においては毛管力が主な水分移動のメカニズムであると考えられる。

また図 3.8 にエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) で撮影したレンガの表面画像、図 3.9 に第 6 章で示す放射光 X 線 CT により撮影した乾燥状態の brick 2 の CT 画像を示す。Brick 1、Brick 2 ともに似た空隙構造を有している。見た目にも積層構造を有しており、土の構造の分類における壁状(massive)構造に近い形状を有している。壁状構造は粘土含有量の高い母材に特有の構造である³⁻¹⁰⁾。また空隙の異方性が大きく、図 3.9 の x-y 断面図を見ると、横方向 (x 方向) に横長の空隙が存在することが分かる。この結果を踏まえ次章以降の検討では常に図 3.9 の z 方向の溶液の流れについてのみ検討することにした。構造間隙の幾何学性の影響は第 6 章の画像解析による空隙構造の定量化において改めて議論する。

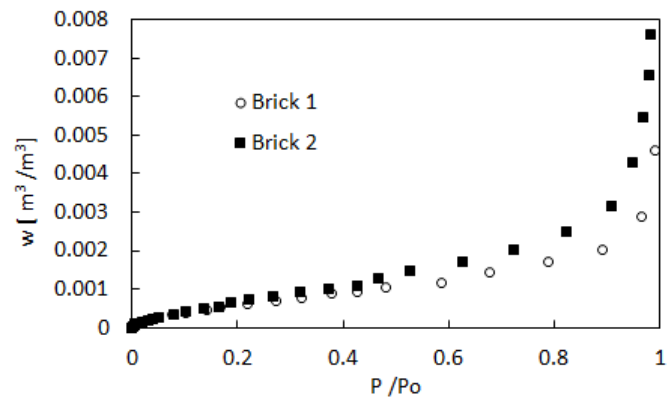


図 3.6 水蒸気吸着法による蒸気圧と含水率の関係

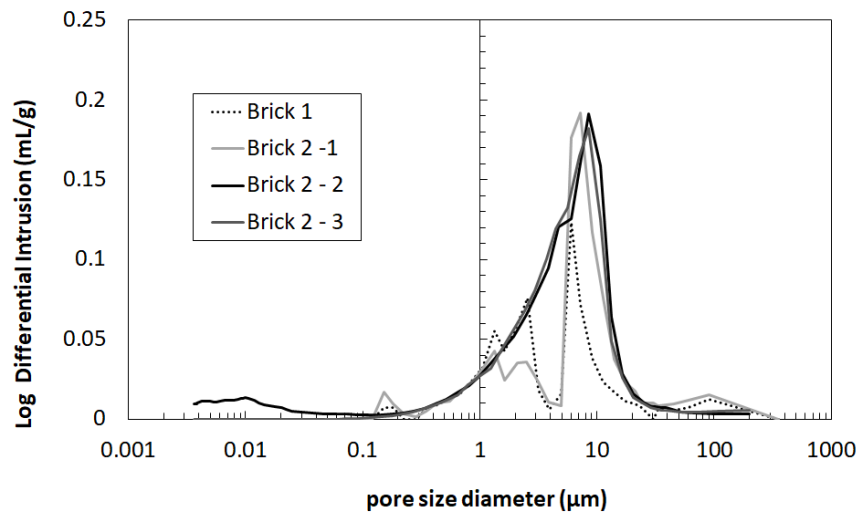


図 3.7 水銀圧入法による細孔径分布の測定結果

Brick 1

Brick 2

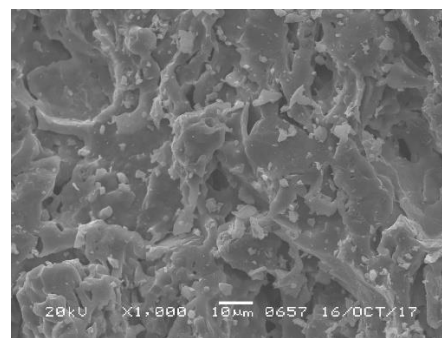
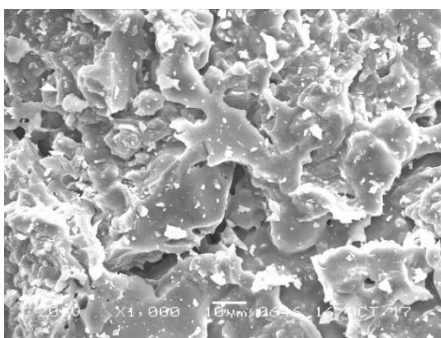


図 3.8 SEM-EDX による画像 (左: Brick 1、右: Brick 2)

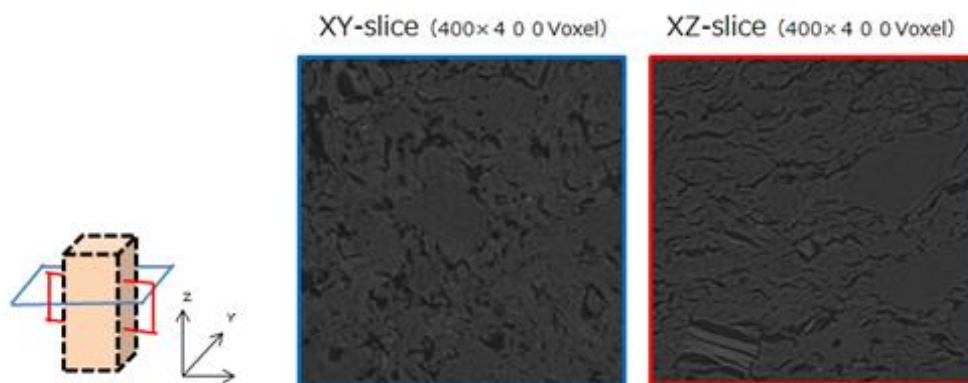


図 3.9 Brick 2 の CT 画像

3-5. 平衡含水率曲線の同定

上記に示した、毛管飽和含水率、ガス吸着法による水分吸着量の測定結果、水銀圧入法による細孔径分布の測定結果をもとに、Brick 1 と Brick 2 の平衡含水率曲線を同定する。第2部では、水銀圧入法、蒸気吸着法、SEM による画像観察を参考に、式(3-4)に示す Van Genuchten モデル^{3-11,12)}により平衡含水率曲線を示す。Van Genuchten モデルは各細孔径での毛管圧と水分吸着量の関係を含んだ関数であり、材料の式(3-4)の k は材料に含まれる径の数、 a_i は材料に含まれる径のオーダーに依存する。

$$w = w_{cap} \sum_{i=1}^k l_i [1 + (a_i P_c)^{n_i}]^{-m_i} \quad (3-4)$$

ここで、 W は含水率 [kg/m^3]、 w_{cap} は飽和含水率 [kg/m^3]、 P_c は毛管圧 [Pa] である。表 3.5 に同定したパラメータ、図 3.10、図 3.11 に同定した、平衡含水率曲線を示す。

表 3.5 Van Genuchten モデルにおける平衡含水率曲線のパラメータ

	w_{cap} (kg/m^3)	l	a	n	m
Brick1	172	0.62	1.2E-5	2.0	0.5
		0.38	4.8E-5	3.0	0.6666667
Brick2	172	0.9	3.0E-5	3.0	0.6666667
		0.1	1.3E-6	2.0	0.5

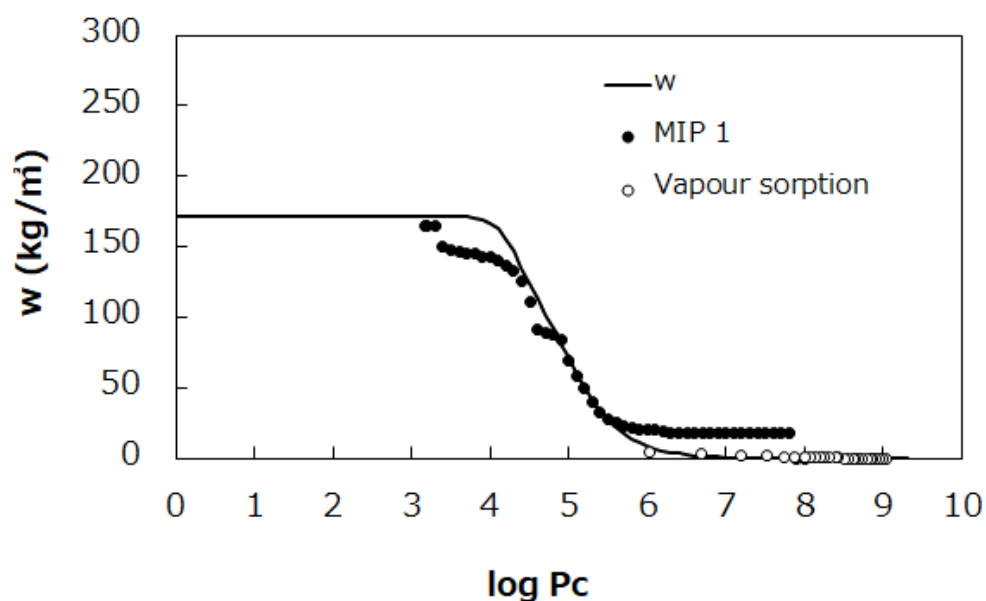


図 3.10 水銀圧入法と蒸気吸着から求めた平衡含水率曲線 Brick 1

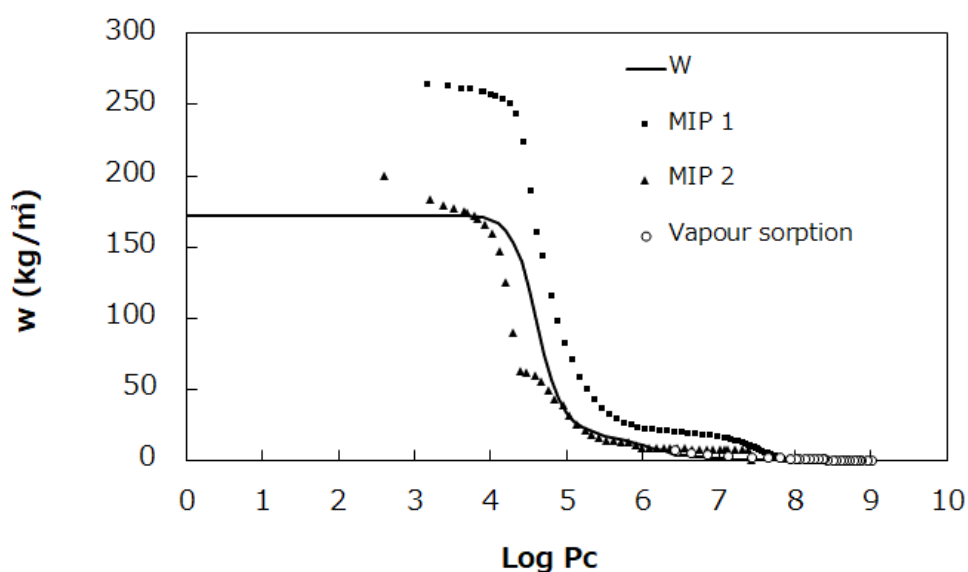


図 3.11 水銀圧入法と蒸気吸着から求めた平衡含水率曲線 Brick 2

3-6. 水分拡散係数の同定

3-6-1. 毛管力による水分輸送の原理とボルツマン変換による拡散係数の同定

水分拡散係数は材料固有の液水の移動のしやすさを表す物性値であり、一般に含水率に依存する非線形関数で示される。第2部においては吸水実験の実験値から直接的に水分拡散係数を評価できる方法であることから、第4章ではボルツマン変換による水分拡散係数

の同定を行う^{3-13,14,15)}。その方法を以下に示す。

重力の影響が無視できる場合、一次元の等温液体の移動は、式(3-5)で示す Fick の法則で記述できる。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{wl}(w) \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad (3-5)$$

ここで w [kg/m³] は含水率, $D_{wl}(w)$ [m²/s] は水分拡散係数である。

上記の式(3-5)を、 $\lambda = x/t^{0.5}$ [m/s^{0.5}] で積分すると式(3-6)に示す通り、偏微分方程式から λ に関する常微分方程式に変形することができる。したがって、材料内での含水率の経時変化が測定できれば、式(3-7)から直接的に含水率と水分拡散係数の関係を得ることが可能になる。材料内での含水量の経時変化を測定する方法としては、X線ラジオグラフィ、中性子、NMRなどが利用されるが、本研究では第1部第6章で示したガンマ線減衰法を利用したガンマ線含水率計により測定を行う。

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dw}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D_{wl}(w) \frac{dw}{d\lambda} \right) \quad (3-6)$$

$$D_{wl}(w_i) = -\frac{1}{2} \frac{\int \lambda du}{\frac{\partial w}{\partial \lambda}} \quad (3-7)$$

ボルツマン変換による水分拡散係数の同定では λ と含水率の関数形の取り方によっては飽和付近が特異的に大きな値になってしまうため、飽和の水分拡散係数の決定には、その他のパラメータで補う必要がある。毛管吸収係数 (capillary absorption coefficient) A_{cap} [kg/(m²s^{0.5})] は飽和の水分拡散率 $D_{wl, cap}$ [m²/s] を特徴づける物性値である。飽和の水分拡散係数と毛管吸収係数 (capillary absorption coefficient) の関係は、飽和含水率 w_{cap} [kg/m³] と材料依存の定数 $f(F)$ を用いて、式(3-8)に示される。なお $f(F)$ は式(3-9)で示され、一般に建築材料では $F=5 \sim 10$ の値をとる。

$$D_{wl, cap} = f(F) \cdot \left(\frac{A_{cap}}{w_{cap}} \right)^2 \quad (3-8)$$

$$f(F) = \frac{F^2}{2F-1 - \left(F-1 + \left(\frac{3}{2} - \frac{4}{\pi} \right) F^2 \right) \exp(-F)} \quad (3-9)$$

毛管吸収係数 (capillary absorption coefficient) は一般的に、吸水過程における重量変化を測定することで容易に得られる。本研究では、式(3-10)の関係を用いて、非定常の吸水過程の含水率分布の測定結果からも毛管吸収係数を求めている。

$$A_{cap}[kg/m^2s^{0.5}] \approx \sum_{k=1}^f \int_{w_{k-1}}^{w_k} \lambda du \quad (3-10)$$

3-6-2. Brick 2 の不均質性が水分拡散係数に与える影響

3-3節で示した通り、実験に用いるレンガは不均質性を有している。この影響を評価するため、Brick 2 を対象に純水の吸水実験を行い、水分拡散係数を同定した。3-3節で密度、含水率、空隙率を測定した試験体のうち、Brick 2 の位置 4, 5, 6 の試料を実験に用いた。試験体のサイズは 60 mm × 100 mm × 30 mm であり、60 mm × 30 mm の面を吸水面とした。側面 4 面はエポキシ樹脂を用いて断湿した。第 1 部の第 6 章で示したガンマ線含水率計による吸水試験と同様の方法で吸水実験を行い、試験体の下面から純水を吸水さ

せ、吸水過程に透過した放射線量と乾燥状態の放射線透過量の差から容積基準の含水率を求めた。

図 3.12 はボルツマン変換により、含水率分布の経時変化を λ に関して整理したものの (λ - profile) である。含水率が上昇する λ が小さいほど吸水速度が遅く、大きいほど吸水速度が速いことを意味する。図 3.12 の結果より、brick 2 においては材料中央部より端部の方が、吸水速度が大きくなるのが分かる。また λ - profile から得られた、 λ と含水率 w の関係から求めた水分拡散係数を図 3.13 に示す。

これらの結果をもとに含水率勾配の水分拡散係数 $D_{\psi l} = C_1 \exp(c_2 \psi)$ の定数 C_1 と C_2 を求めた。求めた定数 C_1, C_2 および飽和透水係数を表 3.6 に示す。試験体の端 (A6) の飽和透水係数は中央部 (A4) の 1.58 倍であり、部位による吸水速度の差が大きいことが分かる。

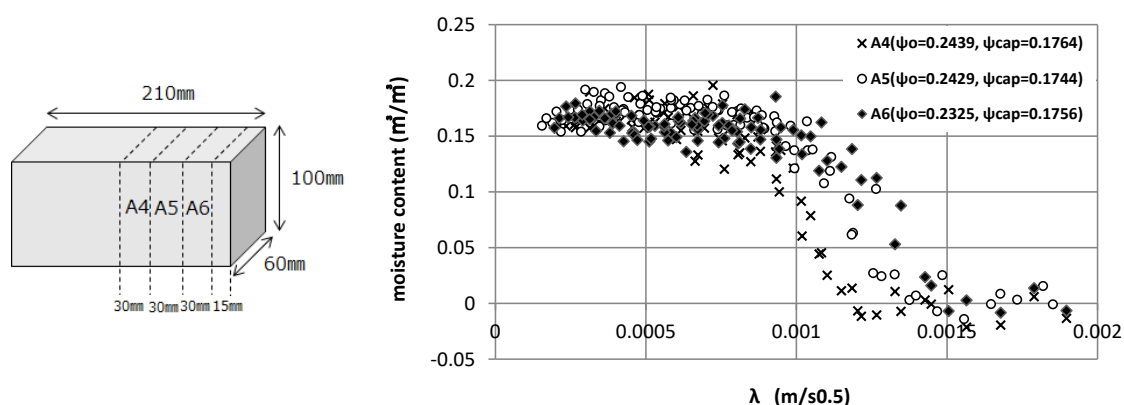


図 3.12 Brick 2 の場所による λ - profile の違い

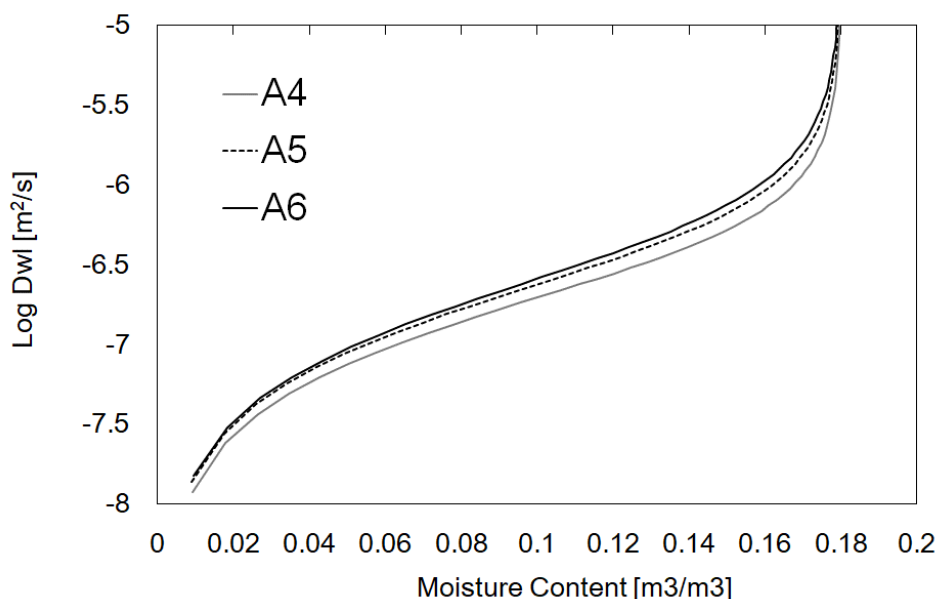


図 3.13 含水率と水分拡散係数の関係

表 3.6 Brick 2 同定した水分拡散係数の定数と飽和透水係数

	水分拡散係数の定数		飽和透水係数	
	C1	C2	[m ² /s Pa]	[cm/s]
A4	3.082×10^{-6}	36.2	8.40×10^{-9}	8.24×10^{-3}
A5	3.082×10^{-6}	37.2	1.01×10^{-8}	9.86×10^{-3}
A6	3.22×10^{-6}	38.5	1.33×10^{-8}	1.30×10^{-2}

3-7. まとめ

3章では、第2部で用いる、2種類の国産焼成レンガの空隙構造および水分移動に関する基礎物性値を示した。実験に用いるレンガの特徴は以下の通りである。

1) 2種類のレンガは細孔径分布に大きな差異はなく、主に μm オーダーの空隙を多く有することから、毛管力による水分移動が発生しやすい材料であることを確認した。

2) また同一試料から切り出した試験体の吸水実験の結果から、対象とする焼成レンガは不均質性が高く、中央部の方が端部より水分拡散係数が小さいことが確認された。この結果を踏まえて、第4章の吸水実験では同一試料を用いて純水と塩溶液の吸水実験を行うことにした。

参考文献

- 3-1) YOSHIKI, F., 1964, PROBLEMS RELATING TO THE GLASS PHASE IN CERAMIC SUBSTRATES, 35, JOURNAL OF KILN ASSOCIATION 72
- 3-2) MATHIAS SCHÄFER AND MICHAEL STEIGER, "A RAPID METHOD FOR THE DETERMINATION OF CATION EXCHANGE CAPACITIES OF SANDSTONES: PRELIMINARY DATA", v.205; GEOLOGICAL SOCIETY, LONDON, SPECIAL PUBLICATIONS, P431-439, DOI:10.1144/GSL.SP.2002.205.01.31
- 3-3) GRIM, R. E., APPLIED CLAY MINERALOGY. MCGRAW-HILL, NEW YORK, 1962
- 3-4) FRIPIAT, J. J. "SURFACE CHEMISTRY AND SOIL SCIENCE", PP. 3-13. IN: EXPERIMENTAL PEDOLOGY, PROC. 11TH EASTER SCHOOL AGRIC., UNIVERSITY OF NOTTINGHAM, 1964
- 3-5) 久馬一剛ほか、新土壌学、朝倉書店、75
- 3-6) 石黒宗秀・岩田進午：土中におけるイオンの吸着現象、農業土木学会誌,56(10),87-94(1988)
- 3-7) Klopfer H (1985) Feuchte. In: Lutz P et al (eds) Lehrbuch der Bauphysik. Teubner, Stuttgart, pp 329-472
- 3-8) Stone in architecture pp110-121
- 3-9) 野呂順二、加藤淳、“解説 比表面積、細孔分布、粒度分布測定”, 日本分析化学会機関誌『ぶんせき』, 2009,7,pp349-355
- 3-10) F. R. Troeh and L. M. Thompson, "Soils and Fertility," 5th Edition, Oxford University Press Inc., New York, 1993.
- 3-11) van Genuchten, M.Th. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Soc. Am. J., 44: 892-898.
- 3-12) van Genuchten, M.Th., Leij, F.J., and Yates, S.R. (1991): The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils, Report No. EPA/600/2-91/065, R. S. Kerr Environmental Research Laboratory, U. S. Environmental Protection Agency, Ada
- 3-13) J. Carmeliet, S. Roels, "Determination of the Isothermal Moisture Transport Properties of Porous Building Materials", Journal of Thermal ENV. &BLDG. Sci., Vol. 24, January 2001
- 3-14) J. Carmeliet, et.al, "Determination of the Liquid Water Diffusivity from Transient Moisture Transfer Experiments", Journal of Thermal ENV. &BLDG. Sci., Vol. 27, No.4, April 2004
- 3-15) J. Carmeliet, et.al, "An improved moisture diffusivity model for porous building materials, 2007

第4章 吸水実験による純水と塩溶液の拡散係数の測定

4-1. はじめに

第4章では、吸水実験を行い、純水と塩溶液の移動特性を実験的に検討する。吸水実験は重量測定とガンマ線減衰法の2種類の方法で実施する。吸水実験は重量測定とガンマ線減衰法の2種類の方法で実施する。重量測定による吸水実験から毛管飽和含水率を求める。ガンマ線減衰法で得られた吸水過程の材料内の含塩水率分布をボルツマン変換することで、溶液の拡散係数と毛管吸水係数を求める。求められた純水、塩溶液の毛管吸収係数、溶液の拡散係数を比較し、塩を含むことが溶液の移動速度に及ぼす影響を評価する。ここでは特に、密度、粘性係数、表面張力といった溶液の物理的特性と移動特性の関心に注目する。

4-2. 吸水実験の方法と手順

4-2-1. 実験概要

表4.1に吸水実験の実験条件を示す。実験には第3章で示した2種類の国産の焼成レンガを使用する。純水及び異なる濃度の塩化ナトリウム塩溶液と硫酸ナトリウム塩溶液を試験体の下面から吸水させ、重量測定及びガンマ線減衰法の2種類の方法で吸水速度を測定する。また第3章で示した通り対象レンガの不均質性の影響を考慮し、同一の試験体を用いて、純水と塩溶液の吸水実験を行った。以下に重量測定及びガンマ線減衰法による吸水実験の方法をそれぞれ示す。

4-2-2. 重量測定による毛管吸収係数の同定

重量測定による吸水実験は、飽和の拡散係数を特徴づける物性値である毛管吸収係数 A_{cap} [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}^{0.5}$] を求めるために行う。またガンマ線減衰法による得られる毛管吸収係数との比較により、ガンマ線減衰法による含塩水率の測定の妥当性の検証に用いる。

測定には Brick 2 の中央部から切り出した $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 25\text{mm}$ の直方体試料を用いる。実験時の室温は室内の空調機で 25°C に制御し、相対湿度は成り行きとする。 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ の面を吸水面とし、側面4面はエポキシ樹脂を塗布し断湿する。まず試料を純水に浸し、レンガの粉末や可溶性塩類を除去したのち、 120°C に設定したオーブンで乾燥させる。十分な時間を置き室温に戻した試験体を使用し、蒸留水を用いて純水の吸水実験を行う。その後、吸水した水分を乾燥させるため 120°C に設定したオーブンで再び試験体を乾燥させ、室温に戻したのち、同一の試験体を用いて塩溶液の吸水実験を行う。

溶液は試験体の下面から吸水させ、5分～10分ごとに試料の質量の経時変化を記録する。

時間の平方根 ($S^{0.5}$) に対する単位面積当たりの重量増加量から毛管吸収係数を決定する。

4-2-3. ガンマ線減衰法による吸水実験

不飽和領域を含む溶液の拡散係数と毛管吸収係数 A_{cap} を求めるため、ガンマ線減衰法による吸水過程の試験体内の含塩水分布の測定を行う。レンガの上部と下部を除く表面にエポキシ樹脂とアルミニウムフィルムを塗布して断湿し、一次元の溶液移動を担保する。実験に先立ち、試験片を純水に 24 時間浸し 120°C で乾燥させた。試験体は水槽の上に吊るし、下面から吸水させ、上面は室内の空気に開放させた。最初に純水の吸水試験を行い、その後再び乾燥させた同一試験片を用いて塩溶液の吸水実験を行った。純水吸水時も塩溶液吸水時も平衡状態に至るまで、測定を行った。

吸水過程における材料中の純水/塩溶液の含有量の時間変化と空間分布は、 γ 線の減衰を用いて実験的に測定した。第3章で示したのと同様に、溶液基準含塩水率 ψ_{sol} [m^3/m^3] は、式(4-1)から求める。

$$\psi_{sol} = -\frac{1}{\rho_{sol}\mu l} \ln \frac{I}{I_0} \quad (4-1)$$

ここで、 ρ_{sol} は溶液の密度 [kg/m^3]、 μ は質量減衰係数 [cm^2/g]、 l は試料の厚さ [cm]、 I_0 と I はそれぞれ乾燥状態と実験時の材料のガンマ線放射強度 [cps] である。質量減衰係数は放射性同位元素の固有値であり、アメリカシウム-241の値は 0.2059 である。

実験に先立ち、アクリル製の水槽に異なる濃度の塩溶液を入れ、ガンマ線放射強度を測定し、塩溶液の質量減衰係数を同定した。図 4.1 に求めた塩化ナトリウムと硫酸ナトリウム塩溶液の質量減弱係数を示す。質量減弱係数は、塩溶液の濃度に応じて線形的に増加することが分かる。塩溶液の種類と濃度に応じて適切な質量減弱係数を用いることで、含塩水率を求めた。

測定は鉛直方向に 5mm 間隔で行い、安定した測定結果を得るために 1 点あたりのガンマ線照射時間は 40 秒とした。ガンマ線は放射状に透過し、ディテクターで得られる放射線強度は鉛直方向に約 10 mm、水平方向には約 20 mm の領域の値に相当する。そのため材料の端のデータには空気や水槽などの周囲の影響が含まれるため、試験体の上下 5 mm の測定結果は分析に用いないことにした。

図 4.2 に、ガンマ線減衰法による吸水実験の模式図を示す。実験には Brick 1 と Brick 2 を用いる。Brick 1 は 30 mm × 100 mm × 210 mm の半片サイズのレンガを 40 mm 幅で切断し、長手方向の溶液の流れを想定し 30 mm × 40 mm の面から吸水させた。Brick 2 は 60 mm × 100 mm × 210 mm の一般規格サイズを 15 mm 幅に切断し、同様に長手方向の溶液の流れを想定し、15 mm × 60 mm の面から吸水させた。なおガンマ線が透過する材料の厚みは、Brick 1 が 3.0 cm、Brick 2 が 1.5 cm であるが、この厚さの違いが測定結果に影響しないことを事前に確認したうえで実験を実施した。

表 4.1 実験条件

	Thickness Width Height (mm)	Temp. (°C) RH (%)	Kind of solution	Concentration (mole/kg)	Experimental method	
					Gamma-ray	Weight measurement
Brick1				1.2	N=3	N=0
	-Gamma-ray	20.5	NaCl	3.0	N=1	N=0
	30 (mm)	(°C)		6.13	N=3	N=0
	40 (mm)	Ambient		0.28	N=3	N=0
	100 (mm)	RH	Na ₂ SO ₄	0.70	N=1	N=0
				1.4	N=3	N=0
Brick2	-Gamma-ray			1.2	N=1	N=3
	15 (mm)			3.0	N=0	N=3
	60 (mm)	25	NaCl	4.0	N=0	N=3
	100 (mm)	(°C)		6.15	N=1	N=3
	-manual	Ambient		0.28	N=1	N=3
	5 (mm)	RH	Na ₂ SO ₄	0.70	N=0	N=3
	5 (mm)			1.4	N=0	N=3
	25 (mm)			1.97	N=1	N=0

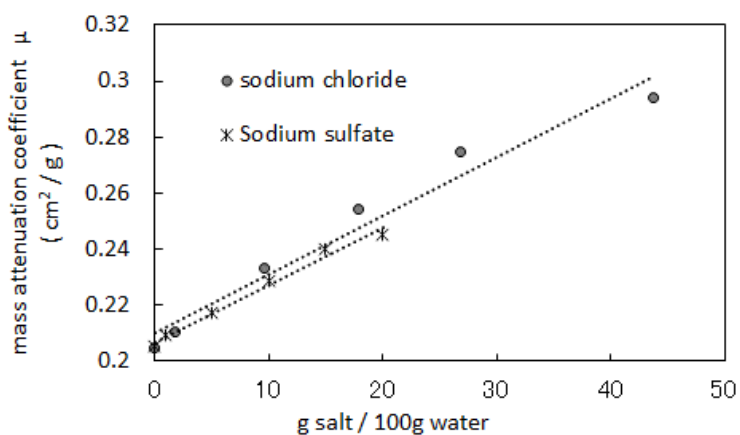


図 4.1 塩の種類と濃度と質量減弱係数の関係

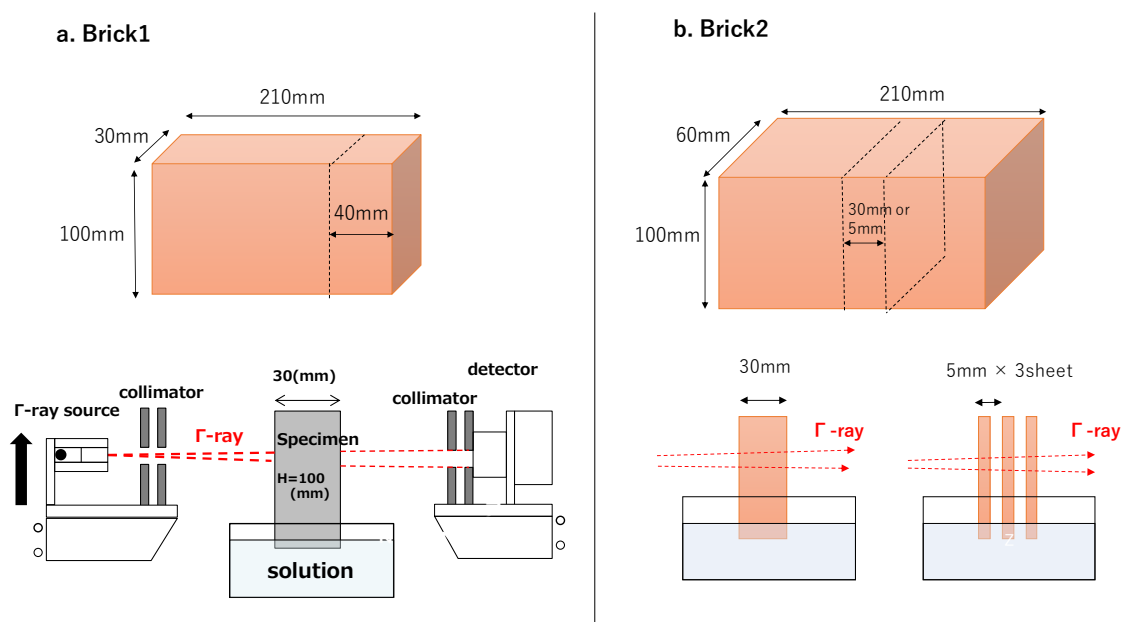


図 4.2 ガンマ線減衰法による吸水実験の模式図

4-3. 実験結果

4-3-1. 重量測定による毛管吸収係数 (Capillary Absorption Coefficient) の測定

図 4.3、図 4.4 にそれぞれ塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム塩溶液吸水時の単位面積当たりの積算吸水量を示した。黒色のマーカーが純水、赤色のマーカーが塩溶液の測定結果であり、マーカーの種類が同じものは同一試料を意味する。すなわち、× : w-1 と × : ch-1 は同一試料を用いて測定した結果を意味する。

すべての実験ケースにおいて、塩溶液の吸水速度は、純水吸水時より小さくなった。また一部の事例では、特に吸水初期の吸水速度が著しく遅くなる特徴がみられる。特に 6.1 mole/kg(図 4.3. d)の NaCl と 0.7 mole/kg 以上の Na₂SO₄ 水溶液の重量測定では、吸水初期の重量増加が非常に小さくなる傾向が見られ、高濃度の塩溶液の場合、液体と材料表面の界面で何らかの抵抗が発生する可能性が示唆された。毛管吸水係数は、毛管飽和状態での水分拡散性を評価する指標であることから、重量がほぼ直線的に増加する領域の時間の平方根に対する増加度から同定した。

表 4.2 に求めた純水と塩溶液の毛管吸収係数 A_{cap} を示す。4-4 節において、この結果とバルク溶液の物理的特性から想定される毛管吸収係数を比較する。

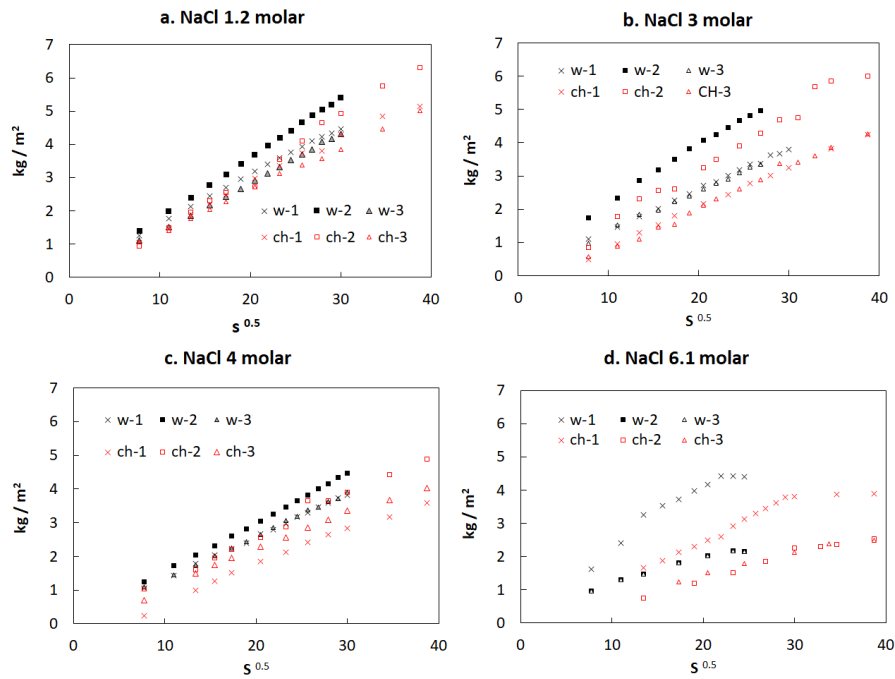


図 4.3 重量測定による純水と塩化ナトリウム塩溶液の吸水実験の結果
 (黒：純水、赤：塩溶液)

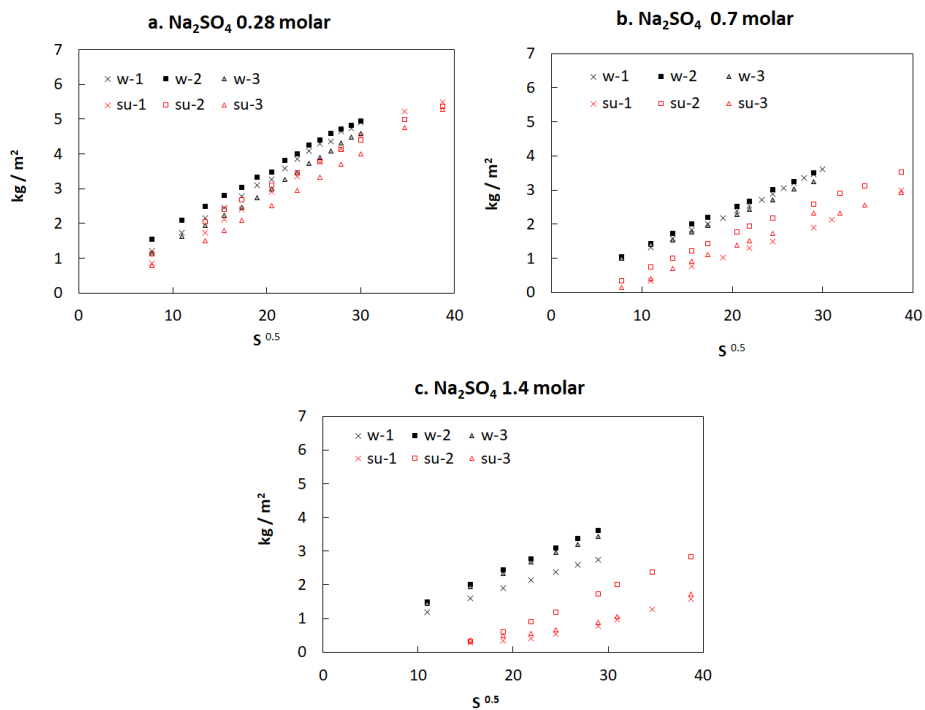


図 4.4 重量測定による純水と硫酸ナトリウム塩溶液の吸水実験の結果
 (黒：純水、赤：塩溶液)

表 4.2 塩化ナトリウム塩溶液を吸水させた場合の毛管吸収係数

	Ci [mole / kg]	$A_{cap,w}$ [kg / (m ² s ^{0.5})]	$A_{cap,sol}$ [kg / (m ² s ^{0.5})]	$A_{cap,sol} / A_{cap,w}$ [-]
1	1.2	0.153	0.141	0.926
2		0.180	0.155	0.860
3		0.145	0.136	0.944
Average		0.159	0.144	0.910
1	3	0.127	0.108	0.850
2		0.194	0.167	0.858
3		0.123	0.118	0.957
Average		0.148	0.131	0.888
1	4	0.128	0.092	0.712
2		0.149	0.128	0.856
3		0.130	0.107	0.823
Average		0.136	0.109	0.798
1	6.15	0.203	0.125	0.614
2		0.106	0.068	0.642
3		0.109	0.069	0.637
Average		0.139	0.087	0.631

表 4.3 硫酸ナトリウム塩溶液を吸水させた場合の毛管吸収係数

	Ci mole / kg	$A_{cap,w}$ kg/ (m ² s ^{0.5})	$A_{cap,sol}$ kg/ (m ² s ^{0.5})	$A_{cap,sol} / A_{cap,w}$ -
1	0.24	0.169	0.142	0.840
2		0.164	0.142	0.870
3		0.151	0.132	0.878
Average		0.161	0.142	0.864
1	0.7	0.124	0.084	0.677
2		0.113	0.089	0.790
3		0.119	0.092	0.773
Average		0.118	0.053	0.746
1	1.4	0.098	0.053	0.545
2		0.127	0.101	0.795
3		0.121	0.062	0.508
Average		0.115	0.072	0.616

4-3-2. ガンマ線減衰法による測定結果の λ -profile

図4.5と図4.6は、ガンマ線減衰法による純水と塩水の吸水時の材料内の含(塩)水率の分布に関する測定結果を、 $\lambda = m/s^{0.5}$ に関して整理したもの(λ -profile)である。図4.5がBrick 1、図4.6がBrick 2の結果である。図中の黒のマーカーは純水の吸水実験の結果、赤色のマーカーは塩溶液の吸水実験の結果を示す。

λ -profileでは含(塩)水率が上昇する際の λ の値が大きいほど吸水速度が速いことを意味しており、すべての実験条件において純水を吸水させた場合より塩溶液を吸水させた場合の方が、吸水速度が遅くなった。Fickの拡散式が成立する場合、 λ と含水率の関係は一つの関数式で表される。高含水率では測定値のバラつきが大きい、これは塩溶液を用いた場合も純水を用いた場合も同様の傾向であることから、塩を含むことは別の要因と考えられる。図中の実線は、測定値を平均的に満たすように求めた含水率の近似式である。溶液の種類や濃度によらず1つの関数で近似できるため、塩水であっても毛管圧による輸送はFickの拡散式で説明できるものと考えられる。

また図4.7に吸水実験終了後1週間後に撮影した試験体の上面の様子を示す。実験終了後の試験体は吸水面をアルミテープで断湿し、20.5°Cに制御した実験室にて保管していた。塩化ナトリウムに関しては、どの実験条件においても実験終了後から徐々に試験体上面で塩の析出が進行する様子が確認されたが、硫酸ナトリウムに関しては、ほとんどの場合試験体の上面では塩の析出がわずかにしか見られなかった。実験期間中に相対湿度は成り行きであったが、0.28 mole / kgの濃度の硫酸ナトリウム塩を吸水させた場合の比較的高湿40~48 %rhの時期のみ試験体上面で明確な析出の進行が確認された。

以上の結果から、塩化ナトリウム塩と硫酸ナトリウム塩では析出の特徴が異なり、塩化ナトリウムは表面で析出しやすいのに対し、硫酸ナトリウム塩は試験体内部で析出しているものと推測される。また相対湿度に応じて析出性状大きく変わる可能性があることが示唆された。

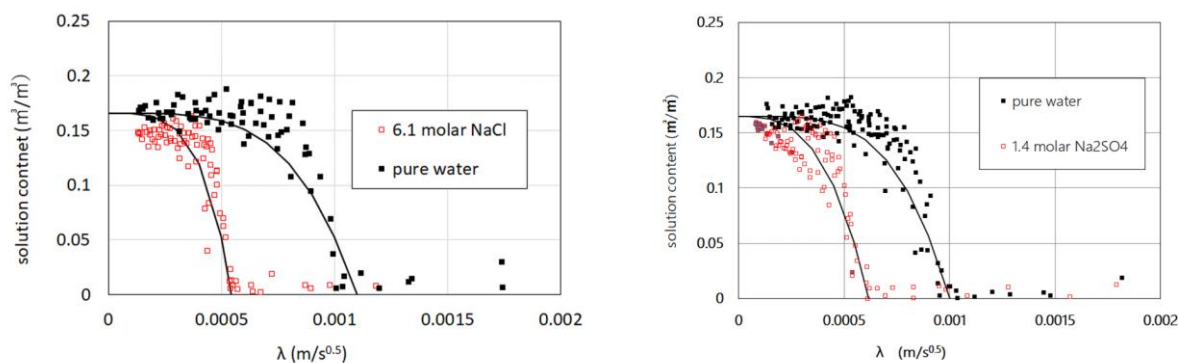


図4.5 Brick 1を用いた吸水実験の λ -profile

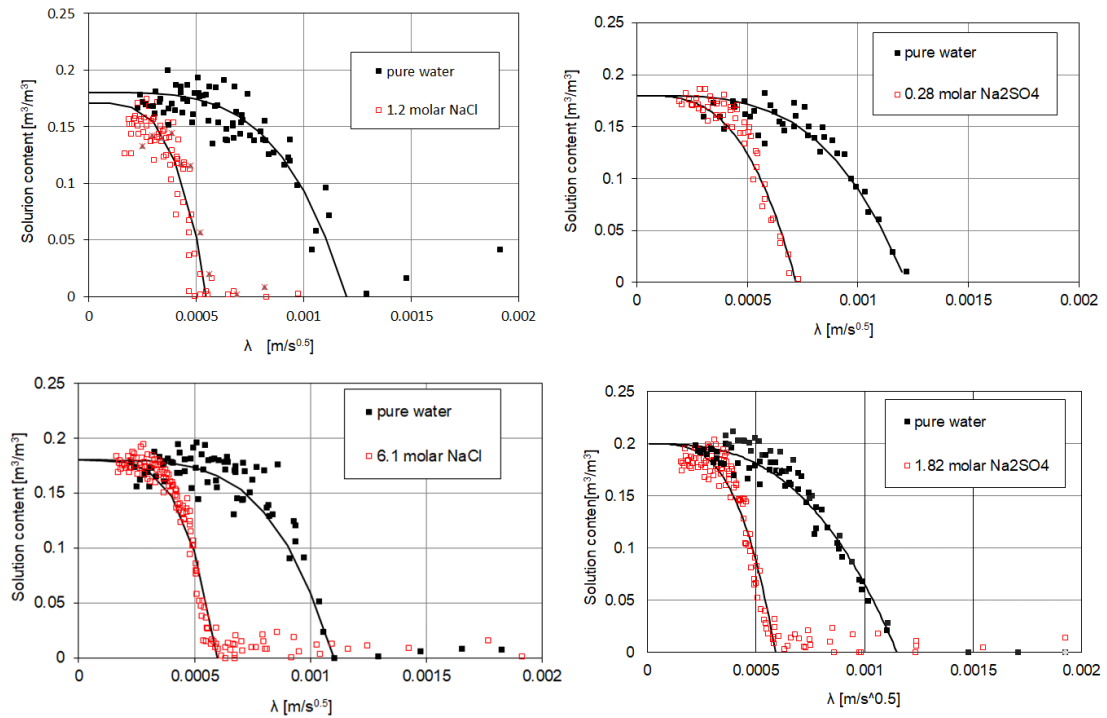


図 4.6 Brick 2 を用いた吸水実験の λ -profile

	Sodium Chloride (NaCl)		Sodium Sulfate (Na ₂ SO ₄)	
	6.1 mole/kg	1.2 mole/kg	1.4 mole/kg	0.24 mole/kg
20.5°C 40~48% rh				
20.5°C 25~28% rh				

図 4.7 実験終了から1週間後の Brick 1 の試験体上面の様子

4-4. 溶液の物理的特性が塩溶液の移動に及ぼす影響

4-4-1. 溶液の物理的特性から想定される毛管吸収係数と溶液の拡散係数

第3章で示した通り、バルク溶液の物理的特性の変化は多孔質材料中の溶液の移動に影響を及ぼす。純水と塩溶液では、密度、表面張力、粘性係数が異なるため、含水率 $w_{cap,w}$ [kg/m³]、毛管吸収係数 A_{cap} [kg/m²s^{0.5}]、溶液の拡散係数の関係は式(4-2)～(4-4)で示される⁴⁻¹⁾。ここで添え字のwとsolはそれぞれ、純水と塩溶液を表す。

$$w_{cap,w} = w_{cap,sol} \cdot \rho_w / \rho_{sol} \quad (4-2)$$

$$A_{cap,w} = A_{cap,sol} \frac{\sqrt{\frac{\gamma_w}{\eta_w} \rho_w}}{\sqrt{\frac{\gamma_{sol}}{\eta_{sol}} \rho_{sol}}} \quad (4-3)$$

$$D_{wl}(W) = D_{sol}(w) \frac{\gamma_w \eta_{sol}}{\eta_w \gamma_{sol}} \quad (4-4)$$

図4.8と図4.9にそれぞれ塩化ナトリウムと、硫酸ナトリウムの表面張力と粘性係数を示す。文献値をマーカーで示しているが、一部実験で使用した塩濃度と温度の条件に対応する値が不足していたため、Eötövösの式⁴⁻²⁾で表面張力、Andoradeの式⁴⁻³⁾で粘性係数を計算し不足分を補った。表面張力と粘性係数も温度と塩溶液の濃度に依存して変化するが、表面張力が濃度上昇に伴い線形的に増加するのに対して、粘性係数は非線形的に増加する。

図4.10と図4.11はこれらの値を用いて計算した、バルク溶液の物理的特性から想定される純水と塩溶液の毛管吸収係数と拡散係数の関係を示している。温度による影響は小さいこと、塩化ナトリウムより硫酸ナトリウムの方が、バルク溶液の物理的特性により毛管吸収係数および拡散係数が小さく、吸水速度が遅いことが想定される。また低濃度の溶液では、粘性係数が非線形的に変化するためか、密度と表面張力増加の影響がより強く働き、わずかながらに純水より塩溶液の方が、毛管吸収係数が増加する。20℃の場合、塩化ナトリウムでは0～2.2 mole/kg、硫酸ナトリウム塩では0～0.2 mole/kgは $A_{cap,sol}/A_{cap,w}$ が1より大きくなることから、この濃度域では純水と塩溶液の移動速度は、むしろ大きくなることが予想される。

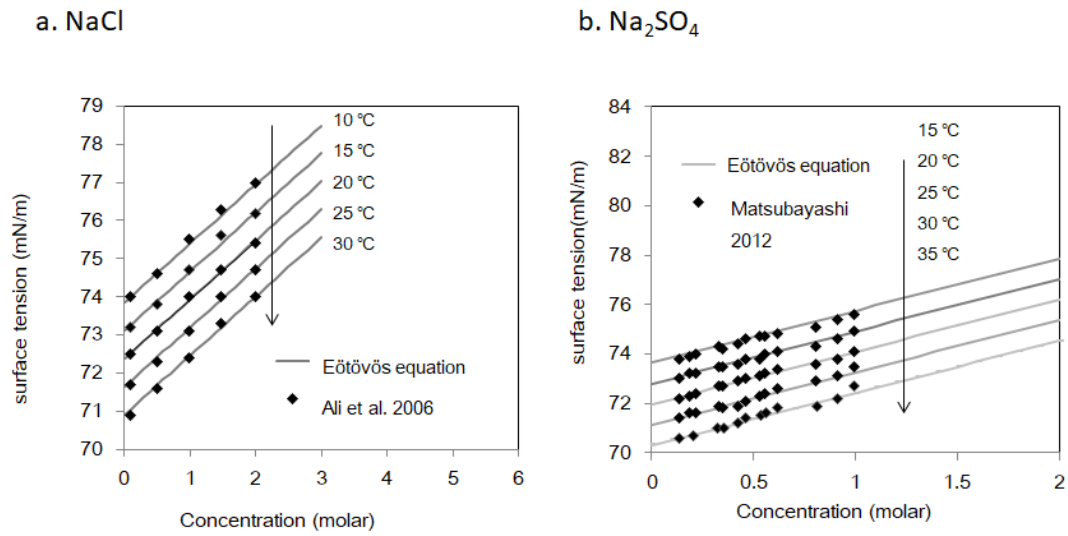


図 4.8 表面張力 (a. 塩化ナトリウム、b.硫酸ナトリウム) 4-4,5)

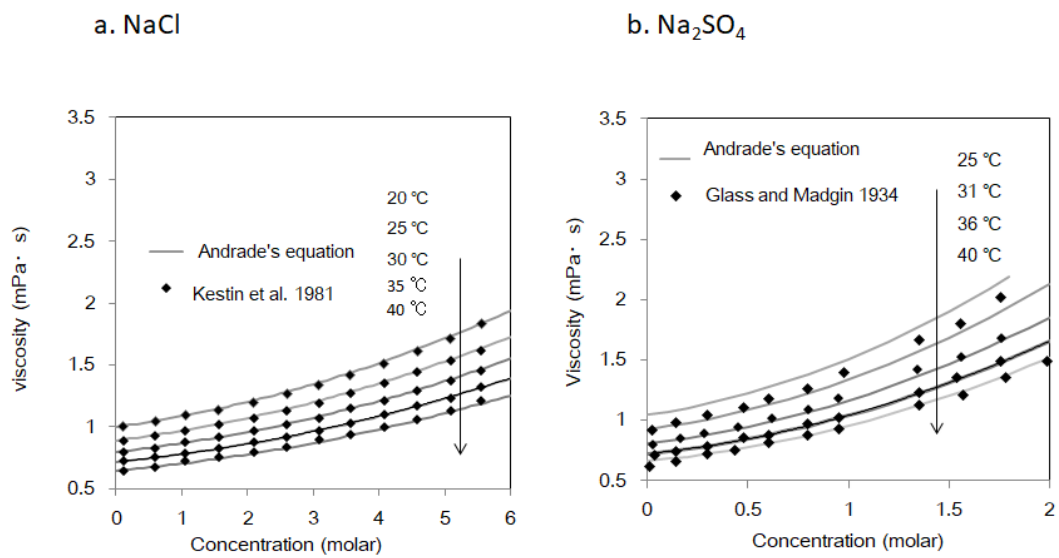


図 4.9 粘性係数 (a. 塩化ナトリウム、b.硫酸ナトリウム) 4-6,7)

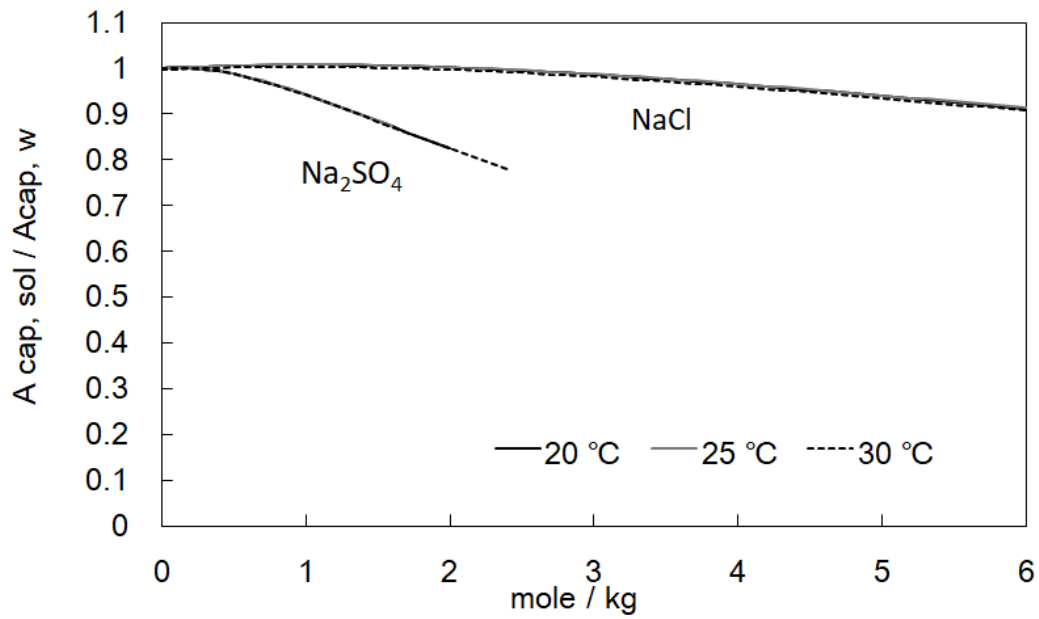


図 4.10 バルク溶液の特性から想定される純水と塩溶液の毛管吸収係数の比

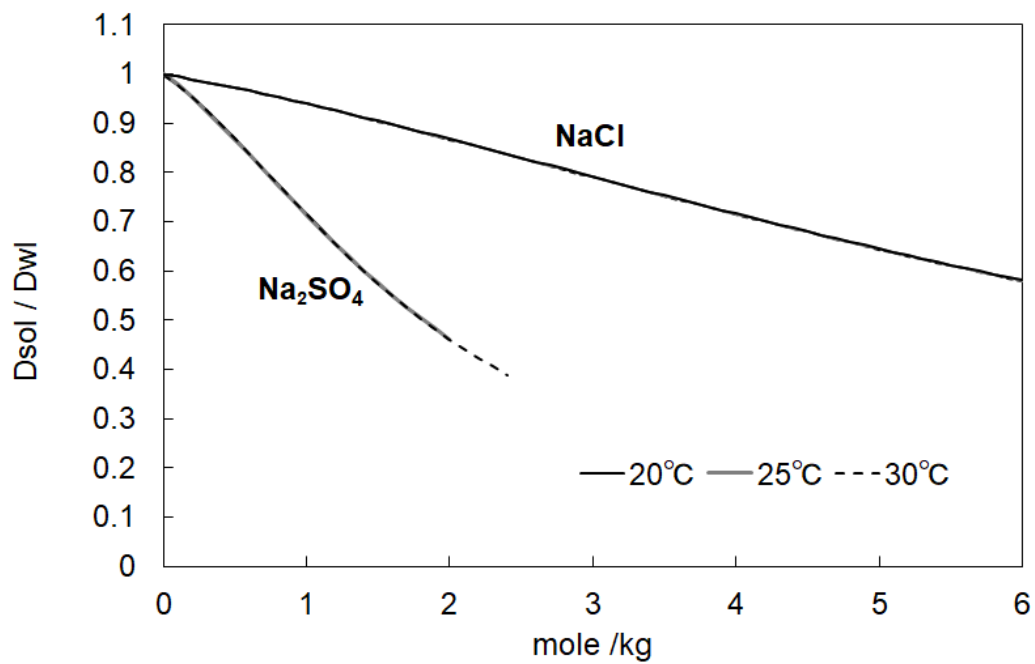


図 4.11 バルク溶液の特性から想定される純水と塩溶液の拡散係数の比

4-4-2. 毛管吸収係数の測定値と溶液の物理的特性による推定値の比較

バルク溶液の物理的特性から想定される毛管吸収係数と、重量測定およびガンマ線減衰法により得られた毛管吸収係数を比較する。図 4.12、図 4.13 に、それぞれ塩化ナトリウム (NaCl) 塩溶液、硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) 塩溶液を用いた場合の毛管吸水係数の低下度を示す。図中の破線は、各塩濃度の平均値を示す。

重量測定、ガンマ線減衰法で得られた値のいずれも、式 4-3 を用いて計算したバルク溶液の物理的特性から想定される値よりも小さく、Brick 1 と Brick 2 における塩溶液の移動は、密度、表面張力、粘性係数といったバルク溶液の物理的特性の変化だけでは説明できないことを意味している。

塩化ナトリウムを用いた場合、Brick 1 も Brick 2 も溶液の濃度が高くなるにつれて毛管吸水係数の低下度が大きくなっている。また、第2章で示した L. Pel (2000)^{4,6)} のケイ酸カルシウムレンガにおける純水と塩化ナトリウム塩溶液の吸水実験の結果についても、同様にボルツマン変換により毛管吸収係数を求めた。その値を図中に示しているが、本研究の測定結果と同様にバルク溶液の物理的特性から推定されるものより小さな値になった。

硫酸ナトリウム塩溶液を用いた場合は、塩化ナトリウム塩溶液を用いた場合に比べて測定値のばらつきが大きい。平均値は Brick 1 の場合濃度に関わらずほぼ横ばい、Brick 2 では 0.24 mole/kg をのぞくとほぼ横ばいになっており、溶液の濃度上昇に伴う毛管吸収係数の変化が塩化ナトリウム塩溶液と比べると小さい。

重量測定から得られた値とガンマ線減衰法から得られた値は概ね一致しており、ガンマ線減衰法により容積基準の含塩水率 [m³/m³] に関して妥当な値を得られるものと考え、以下ではガンマ線減衰法の結果から不飽和も含む水分拡散係数を同定した。

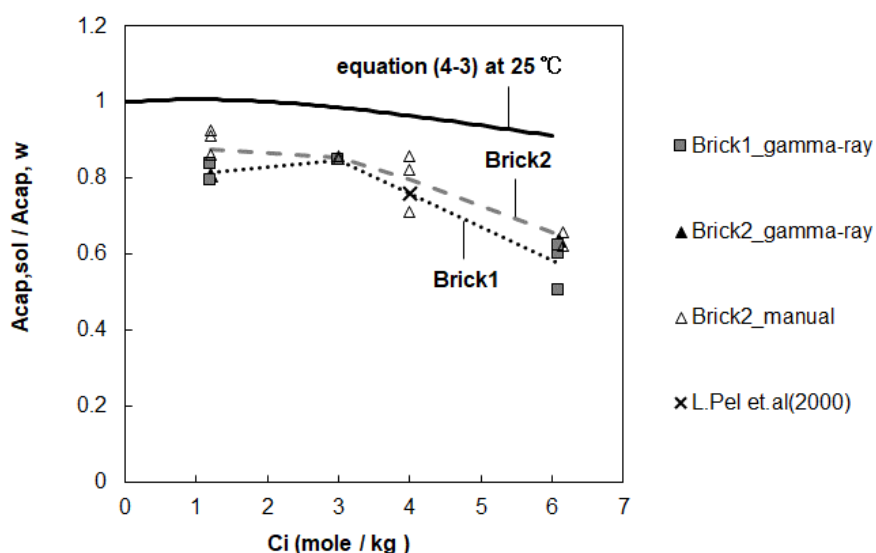


図 4.12 実験から得られた純水と塩化ナトリウム塩溶液吸水時の毛管吸収係数の比とバルク溶液の特性から想定される毛管吸収係数の比

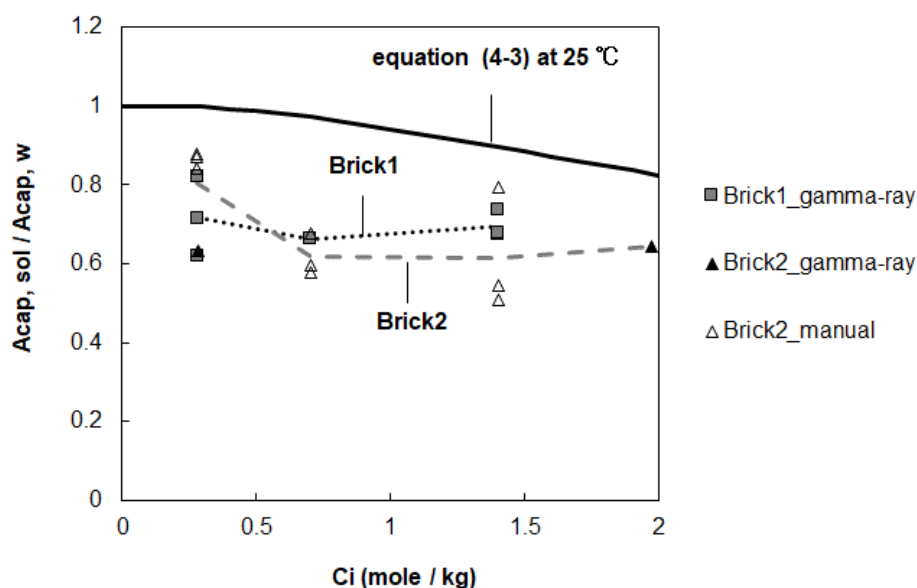


図 4.13 実験から得られた純水と硫酸ナトリウム塩溶液の毛管吸収係数の比とバルク溶液の特性から想定される毛管吸収係数の比

4-4-3. 実験から得られた塩溶液の拡散係数と溶液の物理的特性による推定値の比較次に、不飽和の領域も含めた塩溶液の移動性状を検討する。ガンマ線減弱法による

吸水実験から得られた溶液の拡散係数と溶液の物理的特性から推定される溶液の拡散係数の比較を行う。溶液の拡散係数は、ガンマ線含水率計により測定された含水（塩水）率の経時変化をボルツマン変換することで求める。ボルツマン変換により水分拡散係数を求める場合、 λ -profile から λ と含水率の関数を決定する必要がある。ここで問題となるのが、 λ -profile のバラつきにより取りうる関数に幅が存在することである。特に水分拡散係数の大きさは含水率が上昇し始める λ の値（すなわち含水（塩水）率がゼロのときの λ ）に対する依存度が大きいことから、 x 切片の λ のバラつきを考慮することで、関数形のとりかたの影響も含めて、純水吸水時と塩溶液吸水時の溶液の拡散係数を求めた。

図 4.14 はガンマ線含水率計を使用して実施した吸水実験のうち、純水吸水時と塩溶液吸水時の吸水速度の差が最も小さかった実験結果（Brick 2, 1.2 molar NaCl）の λ -profile である。図中の赤線で、 λ と含水（塩水）率の関数を示す。この関数を用いて算定した水分（塩溶液）拡散係数を図 4.15 に示す。図中の赤線は、式 (4-4) の関係から、実験から求めた純水吸水時の水分拡散係数を用いて計算した、溶液の物理的特性から推定される塩溶液の拡散係数である。図より、実験結果から求めた塩溶液吸水時の溶液の拡散係数は、溶液の物理的特性から推定したものより小さく、関数の取り方に関わらず溶液の物理的特性の変化だけでは移動速度の低下が説明できないという結果になった。

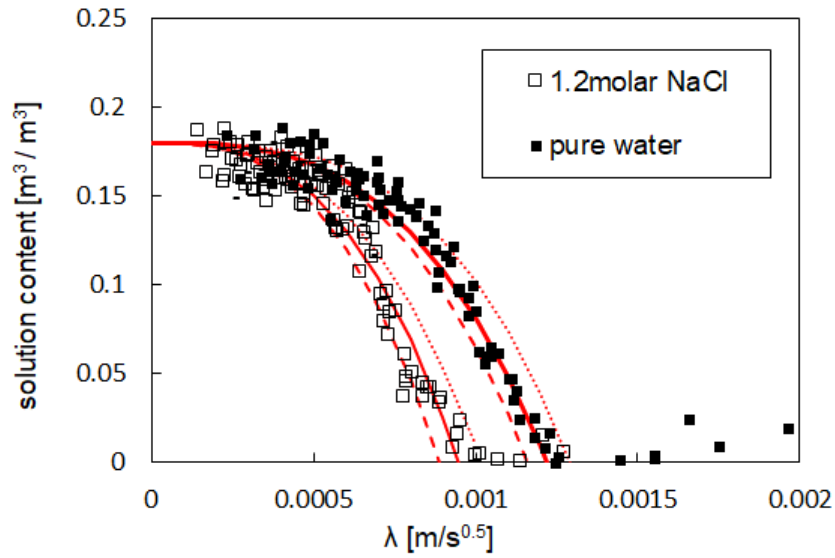


図 4.14 λ-含水率の関数のバラつきと関数系のバラつきが水分拡散係数に与える影響

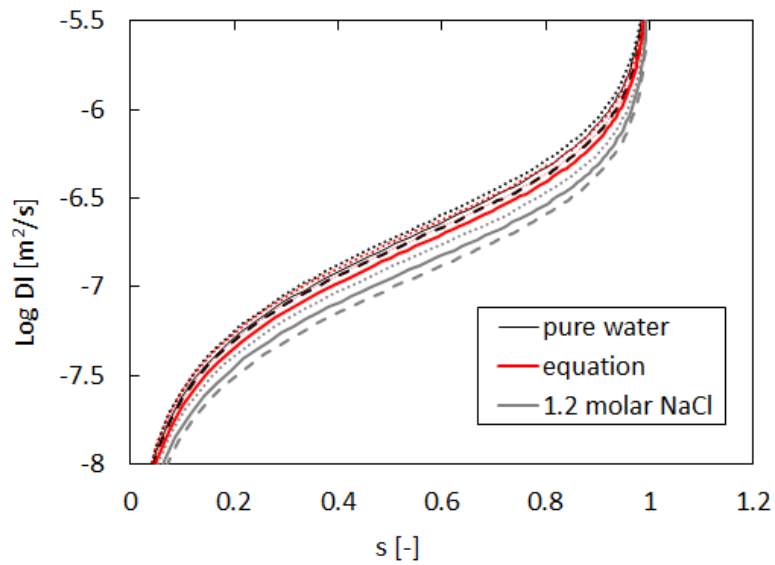


図 4.15 λ-含水率の関数のバラつきと関数系のバラつきが水分拡散係数に与える影響

同様に、図 4.16 と図 4.17 に Brick 1 における、純水と塩化ナトリウム塩溶液の拡散係数と純水と硫酸ナトリウム塩溶液の拡散係数の比較を示す。図 4.18 に Brick 2 における純水と塩溶液の拡散係数の比較を示す。図中の実線は、純水と塩溶液を用いた吸水実験の結果から求めた溶液の拡散係数である。図中の赤色破線は、実験結果から同定した純水吸水時の溶液の拡散係数を用いて、式(4-4)の関係から計算した、溶液の物理的特性から推定される塩溶液の拡散係数である。なお飽和の含水率 ($S=1$) では拡散係数が急激に増加しているが、 λ と含水率の関数系の問題であり、飽和の拡散係数は毛管吸収係数の値を参照し、決定する必要がある^{4-9, 10, 11}。

毛管吸収係数と同様にすべての実験条件に関して、溶液の物理的特性から推定される値より、実験結果から求めた塩溶液の拡散係数が小さくなった。この結果から、Brick 1 と Brick 2 を対象にした場合、溶液の物理的特性の変化のみを考慮して、塩溶液の移動を計算すると、実際よりも水やイオンの移動を過大評価する可能性が高いと考えられる。

含水率による影響を検討すると、Brick 1 において 3 mole/kg 塩化ナトリウム塩溶液 (図 4.14.d) を吸水させた場合や 0.7 mole/kg 硫酸ナトリウム塩溶液 (図 4.15. d) を吸水させた場合については、含水率による傾向の違いがみられ、低含水率の領域では、溶液の物理的特性から推定した塩溶液の拡散係数の方が小さく、飽和に近いところでは実験から求めた塩溶液吸水時の拡散係数の方が推定値より小さくなった。それ以外の実験条件では、含水率によらずほぼ一律に、溶液の物理的特性から推定される値より、実験結果から求めた塩溶液の拡散係数が小さくなった。この結果から、基本的には塩濃度に応じて拡散係数の減衰率を一律に決定することで、塩溶液の移動が計算できるものと推測される。

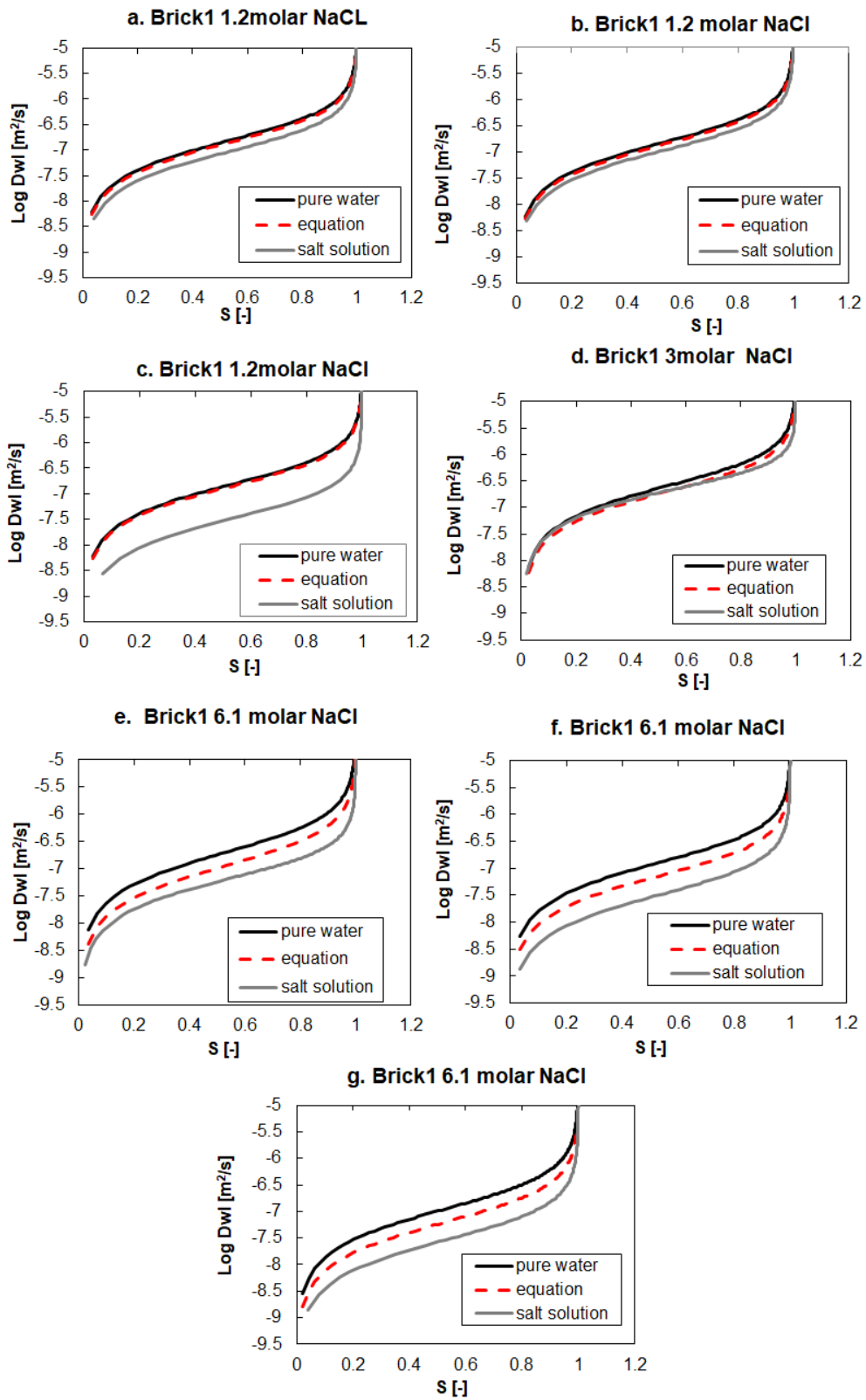


図 4.16 Brick 1 の純水と塩化ナトリウム塩溶液の拡散係数

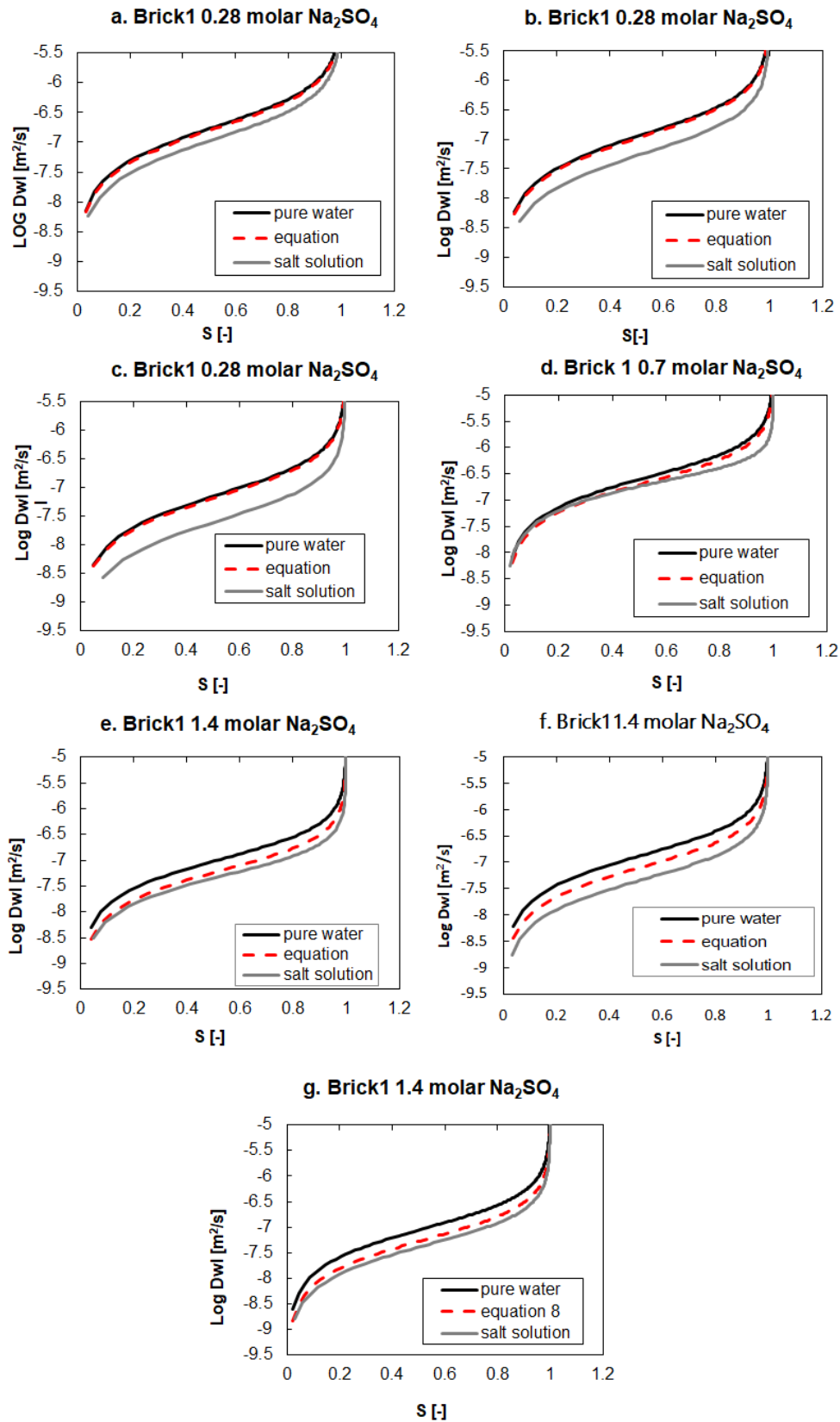


図 4.17 Brick 1 の純水と硫酸ナトリウム塩溶液の拡散係数

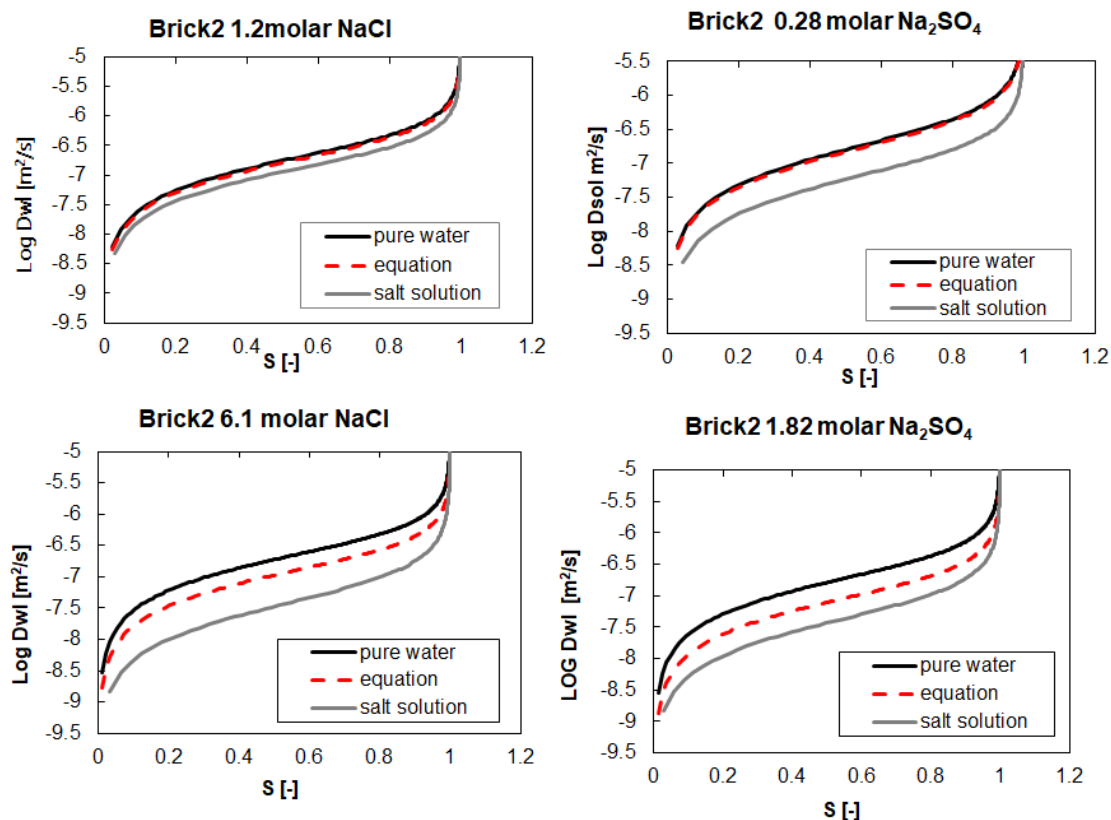


図 4.18 Brick 2 の純水と硫酸ナトリウム塩溶液の拡散係数

4-5. まとめ

第4章では、吸水実験を行い、純水吸水時と塩溶液吸水時の溶液の移動特性の変化を比較した。吸水実験は、吸収された水分の総量の経時変化を測定する重量測定による方法と、材料中の含水率の分布を経時変化を測定できるガンマ線減衰法の2つの方法で実施した。前者からは毛管吸収係数、後者からは毛管吸収係数と溶液の拡散係数を求めた。

1) 上記の2つの方法から得られた毛管吸収係数は概ね近い値となったことから、ガンマ線減衰法で材料内の含塩水率に関して妥当な値を得られることを確認した。

2) 塩の濃度や種類に関わらず、すべての実験条件において、毛管吸収係数と溶液の拡散係数は表面張力、密度、粘度係数といった溶液の物理的特性から推定される値よりも小さくなった。本研究で用いる焼成レンガを対象に、溶液の物理的特性の変化のみを考慮して、塩溶液の移動を計算すると、実際よりも水やイオンの移動を過大評価する可能性が高い。

参考文献

- 4-1) Harald Garrecht, Porenstrukturmodelle für den Feuchtehaushalt von Baustoffen mit und ohne Salzbelastung und rechnerische Anwendung auf Mauerwerk, Massivbau Baustofftechnologie Karlsruhe Heft 15, 1992
- 4-2) Eötvös, *Ann. der Physik.*, **27**, 448 (1886)
- 4-3) C. Andrade, "A Theory of the Viscosity of Liquids. - Part I.", London Edinb.Dub.Philos.Mag.J.Sci., 17 (112), 497-511, 1934
- 4-4) Ali, K., S. Bilal, and S. Siddiqi (2006), Concentration and temperature dependence of surface parameters of some aqueous salt solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272 (1-2), 105–110, doi:10.1016/j.colsurfa.2005.07.014.
- 4-5) Hannelore Derluyn^{1,2}, Michele Griffa², David Mannes³, Iwan Jerjen², Jan Dewanckele⁴, Peter Vontobel³, Adrian Sheppard⁵, Dominique Derome², Veerle Cnudde⁴, Eberhard Lehmann³ and Jan Carmeliet, Characterizing saline uptake and salt distributions in porous limestone with neutron radiography and X-ray micro-tomography, *Journal of Building Physics* 36(4) 353–374, 2013, DOI: 10.1177/1744259112473947
- 4-6) Kestin, J., H. Ezzat Khalifa, and R. J. Correia (1981), Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20-150 C and the pressure range 0.1-35 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10 (1), 71–87.
- 4-7) Glass, H., and W. Madgin (1934), Viscosities of aqueous solutions of electrolytes. Part I. Sodium sulphate solutions over the temperature range 25-40 C, *Journal of the Chemical Society*, pp. 1124–1128.
- 4-8) Pel, L., Kopinga, K. and Kaasschieter, E. F., Saline absorption in calcium-silicate brick observed by NMR scanning (RANA : reports on applied and numerical analysis; Vol. 9931), Technische Universiteit Eindhoven, 2000

第5章 電気粘性効果が溶液の移動に及ぼす影響の検討

5-1. はじめに

第4章において、本研究で対象とするレンガでは、塩溶液の移動速度は、バルク溶液の物理的特性から推定されるものより著しく小さくなることが確認された。溶液の物理的特性以外に溶液の移動速度の低下を招く要因としては、表面電荷と塩の析出に伴う多孔質材料中の空隙構造の変化が挙げられる。少なくとも、水分蒸発が主な塩の析出要因である塩化ナトリウムについては、塩溶液の吸水過程に材料内で塩が析出するとは考えづらく、表面電荷の関与が疑われる。そこで本章では、材料表面の電気的特性が溶液の移動に与える影響について検討する。まずレンガが有する電気的特性の把握のため、陽イオン交換容量(CEC)とゼータ電位の測定を行う。また材料表面の表面電荷が溶液の移動に及ぼす電気粘性効果により、塩溶液の移動速度が低下した要因について説明を試みる。本章では Levin により提案された電気粘性効果の理論に基づき、対象レンガで想定される見かけ粘性係数の算定し、表面電荷が塩溶液の移動に与える影響を明らかにする。

5-2. 焼成レンガの表面電気的特性の測定

表面電荷は溶液やイオンの移動に影響を与えるが、焼成レンガの表面電気的特性は明らかになっていない。そこで、第4章の吸水実験で用いたレンガを対象に、ゼータ電位と陽イオン交換容量(CEC)の測定を行い、表面電気的特性を把握する。

5-2-1. ゼータ電位の測定

表面電荷を有する材料の表面近傍は電気二重層で覆われている。電気二重層の中の溶液のすべり面、すなわち流体力学的境界での電位をゼータ電位(Zeta potential)と呼んでいる。現在までに表面電荷を測定する手法は存在しないため、ゼータ電位を測定することで近似的に表面電荷の強さを評価するのが一般的である⁵⁻¹⁾。本研究ではレーザ・ドップラー法を用いて、周波数スペクトルから、電気泳動移動度(Mobility)を測定し、ゼータ電位を求める⁵⁻²⁾。

溶液中に分散した試料粒子に対して、所定周波数の電場をかけるとともにレーザー光を照射する。試料粒子は電場に伴い周期的に移動し、レーザー光は粒子により散乱され、その散乱光は粒子の移動速度に比例する周波数で変動することになる。その関係は以下の Henry の式⁵⁻³⁾で示される。

$$U_E = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (5-1)$$

ここで、 U_E は電気泳動移動度[m²/sV]、 ζ はゼータ電位[V]、 ε_0 は誘電率定数= 8.8542×10^{-12} [F/m]、 ε_r は誘電率[-]、 $f(ka)$ はヘンリー関数、 η は粘性係数[Pa・s]である。

Brick 1 と Brick 2 をミルで粉碎し、20 μ m 以下の微粉体にしたものを分析に呈した。ビーカーに試料を入れ、純水を加え、超音波(100w)にて2分間分散を行い、十分に分散したものをサンプル液とした。サンプル液の調整濃度は約0.5wt%である。測定は、サンプル液をマイクロピペットにより0.81ml採取し、気泡が入らないようにセルに注入し、本体の測定部位にセットして行った。

以下に分析条件を示す。

測定温度：25°C

測定装置：ゼータ電位測定装置 Malvern Panalytical 社製 Zetasizer Nano-Z

使用セル：Clear disposable zeta cell (型式 DTS1060C)

溶媒：純水

測定回数5回

5-2-2. 陽イオン交換容量(CEC)の測定

陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity; CEC) は土壌物理学で用いられている指標であり、土壌が保持できる陽イオンの総量を示している⁵⁻⁴⁾。粘土鉱物は一般的に負の電荷を帯びているため、周囲の陽イオンを吸着して電氣的に中性な状態になろうとする。吸着している陽イオン(カチオン)は、より吸着しやすい陽イオンが周囲に存在する場合や、周囲に存在する陽イオンの吸着性が低くてもその濃度が高い場合には、周囲の陽イオンと交換される⁵⁻⁴⁾。陽イオンの交換は表面電荷を有することによって生じる現象であることから、陽イオンの交換容量の測定を行うことで表面電荷の有無を評価可能である。

陽イオン交換容量の測定にはゼータ電位の測定に用いたのと同様に、ミルで粉碎した Brick 1 と Brick 2 の微粉体を分析に呈した。陽イオン交換容量 (CEC) は Schollenbrger 法^{5-5,6)}により測定した。1モルの酢酸アンモニウムを用いてイオン交換を起こし、原子吸光光度計で交換性陽イオンの量を測定した。

上記の測定に加えて、NaCl や Na₂SO₄ 溶液を吸水時のイオンの交換特性を調べるため、簡易的なイオン交換実験を行った。レンガの微粉体に純水、0.6 mole/kg の塩化ナトリウム、0.14 mole/kg の硫酸ナトリウムを質量比1:2で加え7日間静置した。溶液は純水で2.5倍に希釈し、イオンクロマトグラフにより陽イオンの分析を行った。

5-2-3. 測定結果

表5.1に、ゼータ電位、CEC、交換性陽イオンの測定結果を示す。表よりゼータ電位の測定結果から、Brick1、Brick2ともに、負の電荷を有することが分かる。ゼータ電位の強さは、吸着したイオンの種類にも影響されるが、一価の陽イオンを吸着したカオリナイトのゼータ電位が $-27\sim-22\text{mV}$ である⁵⁻⁷⁾ことを踏まえると、対象とするレンガは粘土鉱物と同程度のゼータ電位を有していると言える。またBrick1、Brick2の陽イオン交換容量(CEC)は、それぞれ、 0.2cmol/kg と 0.3cmol/kg であり、日本の一般的な土壌のCEC($\sim 40\text{cmol/kg}$)に比べると小さいが、レンガの原料に含まれる主な粘土鉱物であるカオリン系鉱物のCECが $3\sim 15\text{cmol/kg}$ であることや、原料中の粘土($\sim 5\mu\text{m}$)の割合が約30%であることを考慮すると、妥当な値である。

図5.1に簡易的なイオン交換実験後の溶液中に含まれる陽イオンの測定結果を示す。なお Na^+ に関しては検量線を超過したため、分析結果からは除外している。塩溶液にレンガの微粉体を浸した場合は純水に浸した場合と比べ、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の陽イオンの量が多く、これらのイオンと加えた溶液中に含まれる Na^+ の間でイオン交換が行われたものと考えられる。

以上の結果から、本研究で実験に用いている焼成レンガは粘土鉱物と同程度の負の電荷を有しており、塩溶液の吸水過程には Na^+ と材料中に元々吸着していたイオンの間でイオン交換が行われていたものと推測される。

表5.1 レンガの表面電気的特性

	Brick1	Brick2
Zeta potential [mV]	-29 (-30.5~-27.3)	-27 (-27.0~-25.6)
CEC [cmol/kg]	0.3	0.2
Exchangeable K^+ [cmol/kg]	0.05	0.05
Exchangeable Na^+ [cmol/kg]	0.06	0.09
Exchangeable Mg^{2+} [cmol/kg]	0.02	$\ll 0.02$
Exchangeable Ca^{2+} [cmol/kg]	0.17	0.18

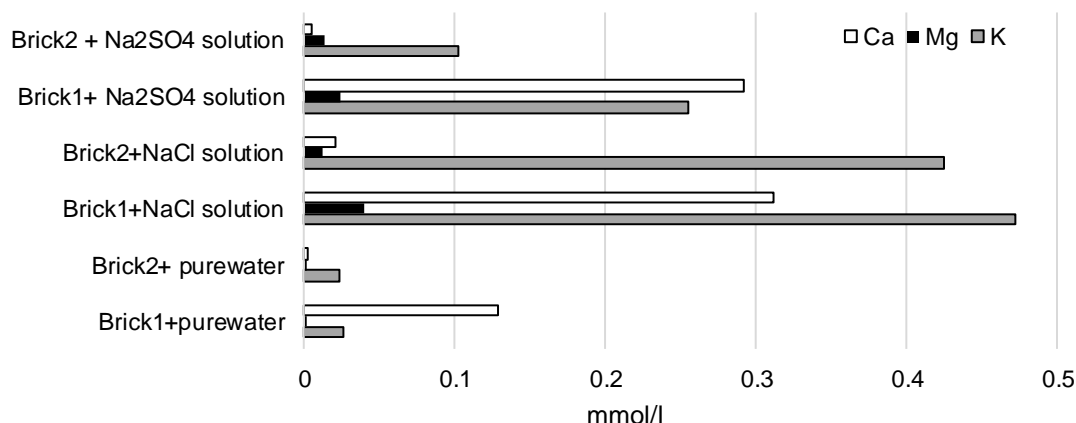


図 5.1 簡易イオン交換実験後の溶液中に含まれる陽イオン

5-3. 電気粘性効果による見掛けの粘性係数の増加に関する理論

表面電荷の存在により材料表面近傍で形成される電気二重層の存在は、水やイオンの移動にさまざまな影響を与え、その影響はセメント工学や土壌物理学で言及されている。セメント工学では、正の電荷を帯びた nano pore に塩化物イオンが吸着することによる見かけの空隙率の低下がイオンの拡散性におよぼす影響について主に議論されている^{5-8,9)}。一方、土壌物理学では、表面電荷の強さに応じて土粒子間の距離が変化することが、溶液の移動に影響を与える⁵⁻¹⁰⁾。見かけの空隙率の低下の影響は、電気二重層がせいぜい数ナノメートルであること⁵⁻¹¹⁾を考慮すると、 μ オーダーの空隙を主に有するレンガでは、ほとんど影響しないと考えられる。また土粒子の様に空隙の細孔半径は変化しないため、土壌物理学における説明も成り立たず、溶液の移動速度の低下は別のメカニズムによるものと考えられる。そこで本研究では、マイクロ流路における物質移動で問題になっている、電気粘性効果 (visco electric effect)⁵⁻¹²⁾による見かけの粘性係数の上昇^{5-13, 14, 15, 16)}の観点で塩溶液吸水時の移動速度の低下について説明を試みる。

電気粘性効果の発現メカニズムは以下の通りである。表面電荷を有する多孔質材料の空隙に圧力勾配をかけて電解質溶液を流すと、溶液が流れる方向と同じ方向に流動電流 (streaming current)が発生する。このとき移流によって下流側のイオン濃度が高まることにより流れ方向に電位 (流動電位)が生じる(図 5.2)。この電位は電気浸透効果 (the electro osmotic effect)により逆方向の溶液の流れを発生し、正方向の流れを弱めてしまうため、電気二重層がない状況下における流れと比較すると、液体の粘度が増加しているように見える。この流動電位が原因で発生する逆方向の流れによる電流を伝導電流 (conduction current) という^{5-12, 16)}。

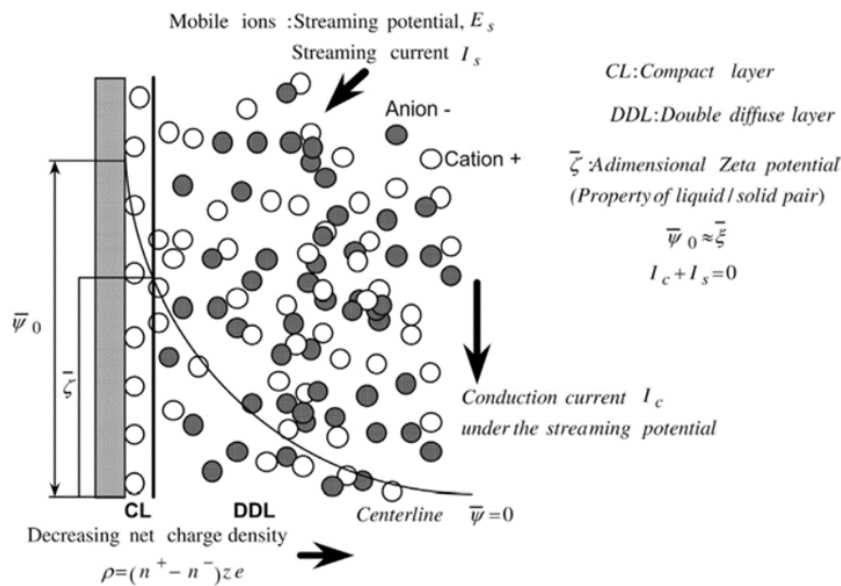
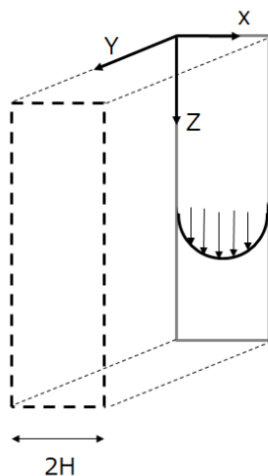


図 5.2 電気二重層と流動電流、伝導電流の模式図^[5-1]

電気粘性効果に伴う見かけの粘性係数の増加の影響について、Levin et al.^[5-16]の理論式から検討する。二重拡散層における電位と電荷密度は式 (5-2) の Poisson-Boltzmann 方程式で示される。Levin et al.^[5-16]は、電荷を有する平行平板中の溶液の流れについて、Poisson-Boltzmann 方程式を考慮した運動方程式と、流動電流と伝導電流のつりあいの関係から整理し、電気粘性効果に伴う見かけの粘性係数の式を導出した。

ここでは、2つの仮定の下で導出を行っている。



仮定

- i) 毛細管の表面が平ら
- ii) 二重拡散層が十分に形成されており、毛細管中央の電位がゼロ

図 5.3 平板間の流れの模式図

図 5.3 に示すような平行に配置された 2 枚の同じ電荷を持つ平板の間にある流路に、x 方向に一律な電場 $X[\text{N/C}]$ を加えた状態で、非圧縮性の 1 価の電解質を含む流体が定常的に層流として流れる場合を想定する。平板の面積は端部の影響が無視できるほど大きく、平板の材質は非導電性の誘電体であると仮定する。

材料の表面電荷により一定の電場 $X[\text{N/C}]$ がスリットに生じている場合の、スリット内での流体の流れに関する運動方程式は式(5-2)に示す、Poisson-Boltzmann 方程式を考慮し、式(5-3)で示される。

$$\rho_e(y) = -\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\psi_o(y)}{dy^2} \quad (5-2)$$

$$\eta \frac{d^2u(y)}{dy^2} - X\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\psi_o(y)}{dy^2} + P = 0 \quad (5-3)$$

ここで ρ_e は電荷密度 $[\text{C}/\text{m}^3]$ 、 ϵ は比誘電率[-]、 ϵ_0 は真空の誘電率 $[\text{F}/\text{m}]$ 、 η は粘性 $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ 、 u は流速 $[\text{m}/\text{s}]$ である。

境界条件、 $u(0) = 0$, $\left. \frac{du(y)}{dy} \right|_{y=h} = 0$, $\psi_o(0) = \zeta$, $\left. \frac{d\psi_o(y)}{dy} \right|_{y=h} = 0$ であることから、位置 y における流速はゼータ電位 ζ $[\text{mV}]$ を用いて、式 (5-4) で表される。

$$u(y) = -\frac{P}{2\eta}(y^2 - 2hy) + \frac{X\epsilon\epsilon_0}{\eta}[\psi_o(y) - \zeta] \quad (5-4)$$

第 1 項は、圧力勾配による Poiseuille 流れ、第 2 項は電気浸透による流れ(電圧の印加に伴う溶媒の移流を電気浸透流という。)に相当する。

$2h[-]$ が二重拡散層の厚さ $(1/\kappa)$ に比べて十分に大きい場合、スリットの中央部では電位が実質的にゼロとなるため、電気浸透による流れは式(5-5)で表される。

$$U_e = -\frac{X\epsilon\epsilon_0\zeta}{\eta} \quad (5-5)$$

電気浸透流による平均流速 \bar{u}_e $[\text{m}/\text{s}]$ は式 (5-5) と係数 G を用いて以下のように示される。

$$\bar{u}_e = U_e(1 - G) \quad (5-6)$$

$$G = G(\zeta^*, \kappa h) = \frac{1}{h\zeta} \int_0^h \psi_o(y) dy = \overline{\psi_o} / \zeta \quad (5-7)$$

ここで $\zeta^* = e_o \zeta / k_B T$ は無次元化したゼータ電位[-]であり、 e_o は単位電荷[C]、 k_B はボルツマン定数[J/K]、 T は絶対温度[K]である。G は平行平板中の平均電位とゼータ電位の比であり、 H が大きな場合、 $\overline{\psi_o} / \zeta$ は 0 に近似され、実質的には $G=0$ になる。

非導電性の流路の場合、平行平板の幅の単位長さあたりに流れる総電流 I [A] は流動電流 I_1 [A] と伝導電流 I_2 [A] の和であり、

$$I = I_1 + I_2 = 2e_o \int_0^h [n_+(y)u_+(y) - n_-(y)u_-(y)] dy \quad (5-8)$$

ここで $u_+(y)$ と $u_-(y)$ は陽イオンと陰イオンの流速[m/s]であり、移流による流れと電場 X とイオンの摩擦係数 f [kg/s] を用いて以下の様に示される。

$$u_+(y) = u(y) + e_o X / f_+ \quad u_-(y) = u(y) - e_o X / f_- \quad (5-9)$$

なお添え字+と-はそれぞれ、陽イオンと陰イオンを示すが、以降では簡単のため、 $f = f_+ = f_-$ とする。また電気化学ポテンシャルより、陽イオンと陰イオンの濃度 c [mol/l] は以下の式で示される。

$$c_{\pm}(y) = c \exp[\mp e_o \psi_o(y) / kT] \quad (5-10)$$

ここで、式(5-9)と式(5-10)を式(5-8)に代入すると、流動電流と伝導電流はそれぞれ式(5-11)と式(5-12)で表される。

$$I_1 = 2 \int_0^h e_o (c_+(y) - c_-(y)) u(y) dy = 2 \int_0^h \rho(y) u(y) dy = -2\epsilon\epsilon_o \int_0^h \frac{d^2 \psi_o}{dy^2} u(y) dy \quad (5-11)$$

$$I_2 = 2 \frac{e_o^2 X}{f} \int_0^h (c_+(y) + c_-(y)) dy = 2\lambda X \int_0^h \cosh \left[\frac{e_o \psi_o(y)}{kT} \right] dy \quad (5-12)$$

ここで $\lambda = 2ne_o^2 / f$ は、電解質溶液の比伝導率である。

式(5-4)を代入すると流動電流 I_1 は圧力勾配による成分と電場による成分に整理され、それぞれ式(5-13)と式(5-14)で示される。

$$I'_1 = \frac{P\varepsilon\varepsilon_0}{\eta} \int_0^h \frac{d^2\psi_0(y)}{dy^2} (y^2 - 2hy) dy = -\frac{2Ph\zeta\varepsilon\varepsilon_0}{\eta} (1 - G) \quad (5-13)$$

$$I''_1 = \frac{2X\varepsilon^2\varepsilon_0^2\zeta}{\eta} \int_0^h \frac{d^2\psi_0(y)}{dy^2} \left[1 - \frac{\psi_0(y)}{\zeta}\right] dy = \frac{2X\varepsilon\varepsilon_0 E_e}{\eta} \quad (5-14)$$

ここで E_e は平行平板の二重拡散層の単位面積あたりの静電エネルギー[J]であり、(5-15)で示される。

$$E_e = \varepsilon\varepsilon_0 \int_0^h \left[\frac{d\psi_0(y)}{dy}\right]^2 dy \quad (5-15)$$

また(5-15)と Poisson Boltzman 方程式の積分の関係から、伝導電流 I_2 は(5-16)に整理される。

$$I_2 = 2\lambda Xh \left\{ \cosh \left[\frac{e_0\psi_0(h)}{kT} \right] + \frac{E_e}{4nkTh} \right\} \quad (5-16)$$

次に電場 X を印加した場合に発生する電気浸透流について考える。圧力勾配 $P=0$ であるため、この時の全電流は、

$$I = I'_1 + I_2 = 2\lambda Xh(1 + H) \quad (5-17)$$

ここで H は係数 C を用いて以下の様に表される。

$$H = \cosh \left(\frac{e_0\psi_0(h)}{kT} \right) - 1 + \frac{E_e}{4nkTh} (1 + C) \quad (5-18)$$

$$C = C(T, m, \eta) = \frac{4\varepsilon\varepsilon_0 kT}{e_0 m \eta} \quad (5-19)$$

ここで $\lambda = ne_0 m$ であり、 $m = 2e_0/f$ は塩の移動性である。平行平板の単位長さあたりの断面積は $2h$ であるため、電気浸透流の単位体積流量は式(5-6)より次のように表される。

$$V = 2hu_e = -\frac{2X\varepsilon\varepsilon_0\zeta h}{\eta} (1 - G) \quad (5-20)$$

また流動電位と伝導電流の関係は $I = I'_1 + I''_1 + I_2 = 0$ であることから、式(5-12)、式(5-17)、式(5-20)から 圧力と電場、電流と電気浸透流量の関係は以下のように整理される。

$$\left. \frac{X}{P} \right|_{I=0} = - \left. \frac{V}{I} \right|_{P=0} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta (1-G)}{\eta \lambda (1+H)} \quad (5-21)$$

ここで平行平板の幅 $2h$ が拡散層の厚さ $1/\kappa$ に比べて非常に大きくなると、 G と H は無視できるようになり、式(5-21)の右辺は、電荷を有さない管内での電気浸透と流動電位の関係を示す式になる。

圧力勾配 P が加えられ、外部から電場が印加されていない定常状態の流れでは、流動電位 X が発生する。このとき全電流はゼロになり、単位長さあたりの体積流量は式(5-4)を用いて、次のように与えられる。

$$V = 2 \int_0^h u(y) dy = \frac{2Ph^3}{3\eta} - \frac{2X\varepsilon\varepsilon_0h\zeta}{\eta} (1-G) \quad (5-22)$$

流れ方向に電場が発生しない場合の体積流量は以下の様に表されることから、以下となる。

$$V = \frac{2Ph^3}{3\eta} \quad (5-23)$$

ここで、 κ は以下の式で表される。

$$\kappa^2 = \frac{2e_0^2}{\varepsilon\varepsilon_0kT} [c_+(y)c_-(y)]^{\frac{1}{2}} = \frac{2e_0^2c}{\varepsilon\varepsilon_0kT} \quad (5-24)$$

これと式(5-19)、式(5-21)、式(5-22)、式(5-23)、式(5-24)から見掛けの粘性係数として以下の式が導かれる。

$$\eta_a = \frac{\eta}{\left\{ 1 - \frac{3c}{(1+H)} \left[\frac{\zeta^*(1-G)}{\kappa h} \right]^2 \right\}} \quad (5-25)$$

5-4. 対象レンガにおける電気粘性効果による見かけの粘性

5-3節で示した、見かけの粘性係数の理論を用い、対象レンガにおける電気粘性効果による見かけの粘性係数を算定する。計算を行う上で、二重拡散層の電気的特性の取り扱いにいくつか近似が必要になる。Levin⁵⁻¹⁸⁾の検討によると、 κh が大きい時、静電エネルギーに

関して式 (5-26) の近似が成り立つことから、 H は式 (5-27) に示した通り、 ζ^* と κh の関数として表すことができる。また式(5-7)において、 G を急速に収束する無限級数として近似すると、 κh が大きい場合、式 (5-28) で表される。

$$E_e \approx \frac{16nkT}{\kappa h} \sinh^2\left(\frac{1}{4}\zeta^*\right) \left[1 - 2 \frac{\exp(-2\kappa h)}{\cosh^2\left(\frac{1}{4}\zeta^*\right)}\right] \quad (5-26)$$

$$H = H(\zeta^*, \kappa h) = \frac{4}{\kappa h} \sinh^2(\zeta^*/4) [1 + C] \quad (5-27)$$

$$G \approx \frac{\tanh(\kappa h)}{\kappa h} \quad (5-28)$$

よって見かけの粘性は ζ^* 、 κh と係数 C によって変化する値と捉えられる。

第5章で述べたゼータ電位の測定結果から、 $\zeta = 30[\text{mV}]$ を計算に用いた。この時、無次元のゼータ電位 ζ^* は 1.18 [-] になる。また塩の移動性 m は摩擦係数 f に関する関数である、塩化ナトリウム塩溶液の摩擦係数の文献値⁵⁻¹⁹⁾は $4 \sim 6 \times 10^{-12} (\text{kg/s})$ であり、ここではその平均値 $5 \times 10^{-12} (\text{kg/s})$ を摩擦係数として用いた。硫酸ナトリウム塩溶液に関しては、摩擦係数の文献値が見つからなかったため、ここでは塩化ナトリウムと同じ値を用いた。

図 5.4 にゼータ電位と κh と無次元のゼータ電位の関係、図 5.5 に係数 G と C を示す。無次元のゼータ電位はゼータ電位の増加に応じて線形的に増加する。 H は κh と無次元のゼータ電位に依存するが、無次元のゼータ電位が大きくなるほど増加し、 κh が大きくなるほど低下する。また係数 G と C はそれぞれ、 κh が大きいほど、塩の濃度が高いほど減少する。

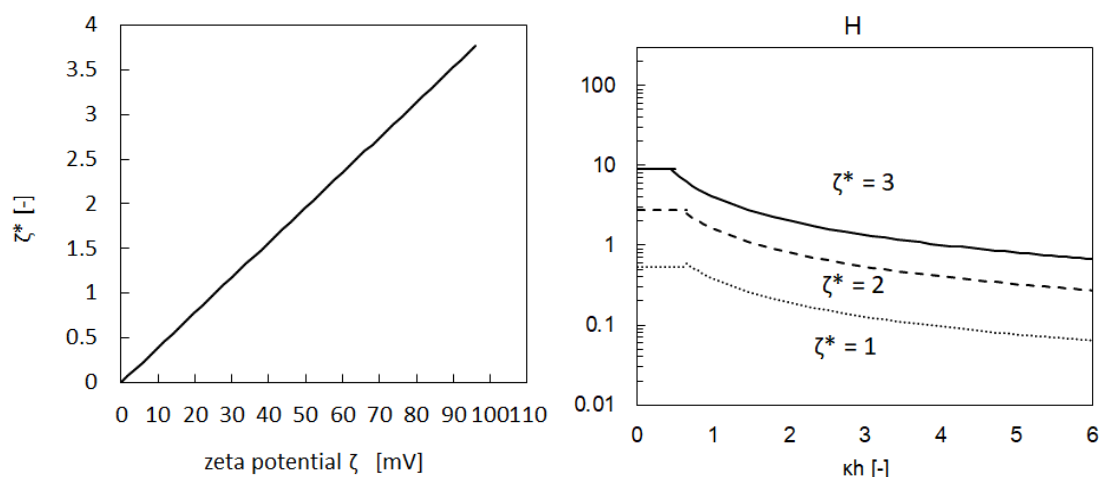


図 5.4 ゼータ電位－無次元のゼータ電位と κh －無次元のゼータ電位の関係

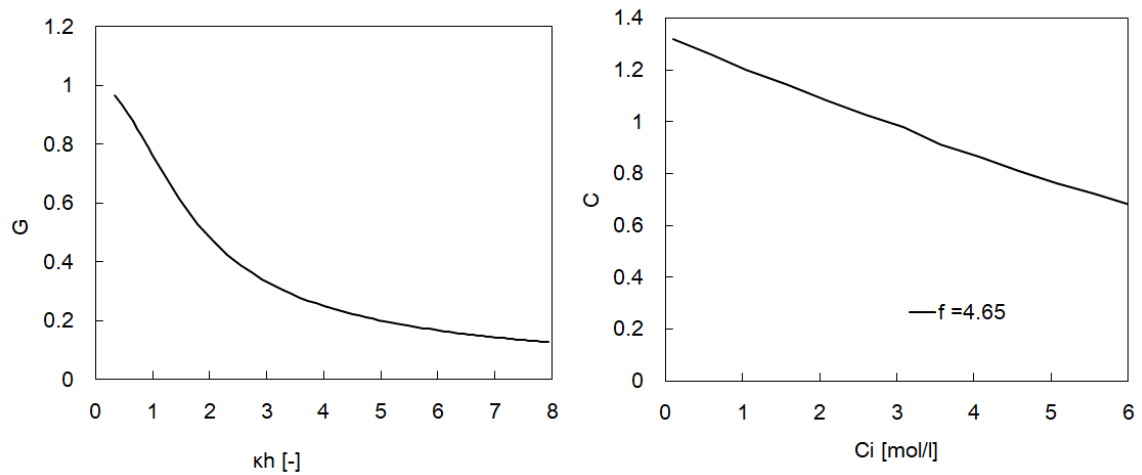


図 5.5 係数 G と C

図 5.6 に κh と見掛けの粘性係数の関係を示す。まず κh とゼータ電位の強さが見かけの粘性に及ぼす影響について整理する。図には対象レンガの無次元のゼータ電位である $\zeta^* = 1.18$ に加え $\zeta^* = 1$ 、 $\zeta^* = 2$ の場合も併せて図示している。見かけの粘性は κh に対してポアソン分布に従うように変化し、 ζ が大きくなるほど極大値を取る κh が大きくなる特徴がある。また、粘性係数の上昇はゼータ電位の値に対する依存度が大きい。ゼータ電位が 30mV の場合は κh が 1.79 のとき見かけの粘性上昇が極大値となり、表面電荷の影響を受けない場合の 1.44 倍となり、ゼータ電位が 51mV の場合は κh が 2.07 のとき見かけの粘性上昇が極大値となり、表面電荷の影響を受けない場合の 2.54 倍となる。

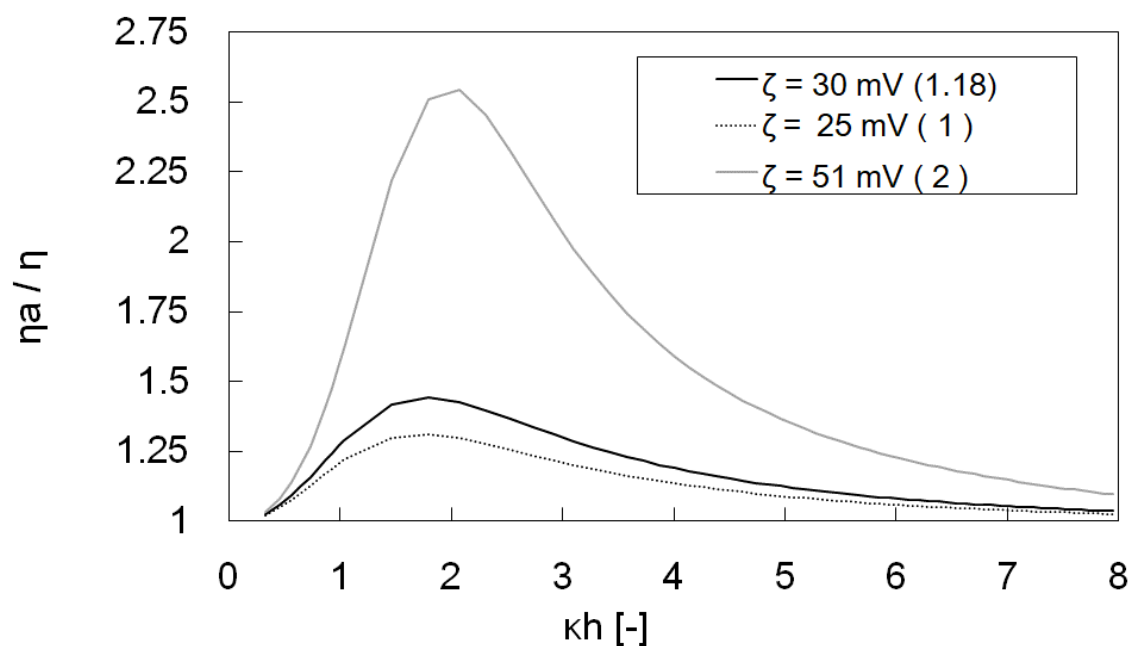


図 5.6 kh と見掛けの粘性上昇の関係 (括弧内の値は無次元のゼータ電位を示す)

次に、第 4 章の実験に用いた塩溶液を考慮した場合、電気粘性効果により見かけの粘性係数がどの程度変化するか検討する。図 5.7 は、塩化ナトリウム塩溶液を吸水させた場合に、電気粘性効果により見かけの粘性係数が、表面電荷の影響を受けていない溶液（バルク溶液）の粘性係数から、どの程度増加するかを示している。溶液濃度が $1.2 \text{ mol/kg} \sim 6.1 \text{ mol/kg}$ の場合、見かけの粘度はサブミクロン領域で最大となり、塩濃度の増加とともに最大値は減少する。 1.2 mol/kg の場合、 $h=5.5 \times 10^{-7} \text{ [m]}$ のときに見かけの粘性は最大値となり、バルク溶液の粘性の 1.3 倍となる。第 3 章で示した水銀圧入法によるレンガの細孔孔径分布の測定結果より、対象レンガは $1 \times 10^{-7} \text{ [m]} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ [m]}$ の範囲の空隙を有していることが確認されているため、レンガの空隙径の中には各濃度に対して電気粘性効果の影響が極大になる空隙を有していると考えられる。

図 5.8 は、硫酸ナトリウム塩溶液を吸水させた場合に、電気粘性効果により見かけの粘性係数が、表面電荷の影響を受けていない溶液（バルク溶液）の粘性係数から、どの程度増加するかを示している。 $0.28 \text{ mol/kg} \sim 1.4 \text{ mol/kg}$ の濃度範囲では、塩化ナトリウムと同様に、サブミクロン領域で見かけの粘度が最大になることがわかる。最大値は、 0.28 mol/kg で 1.34 倍、 1.4 mol/kg で 1.3 倍であり、濃度の違いによる見かけの粘性係数の変化は、塩化ナトリウムに比べて小さい。

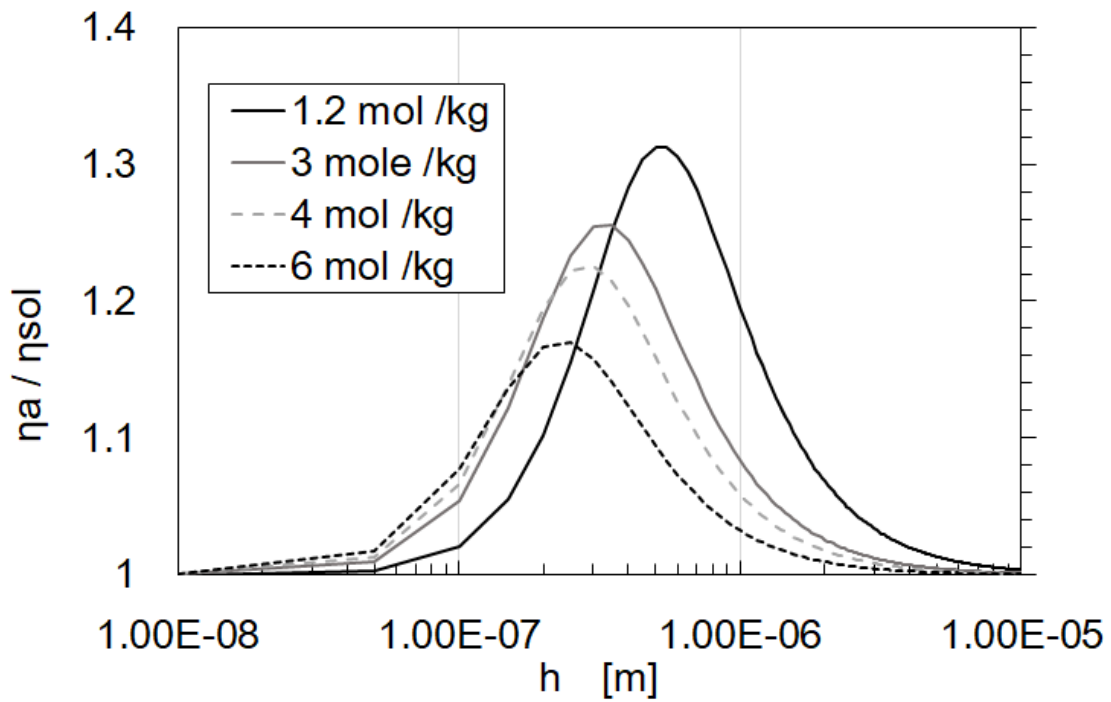


図 5.7 間隙間距離 h と塩化ナトリウムの濃度の関係

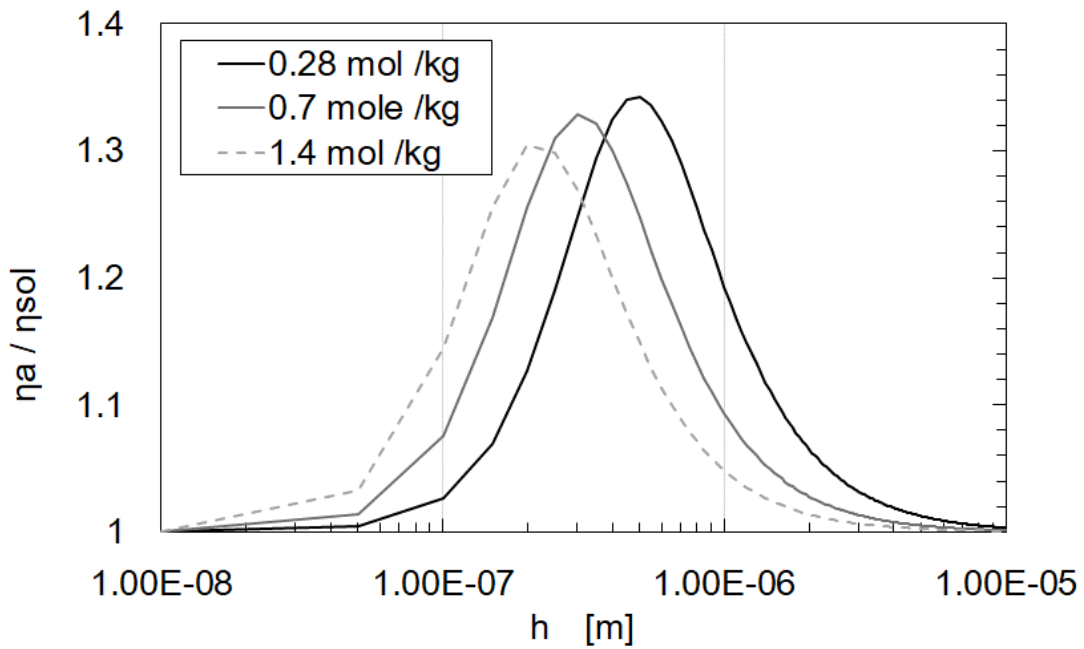


図 5.8 間隙間距離 h と硫酸ナトリウムの濃度の関係

溶液の物理的特性から推定される毛管吸収係数と測定から得られた毛管吸収係数の比を二乗すると、吸水実験における見かけの粘性係数の上昇を求めることができる。その結果を図 5.9 に示す。

NaCl 溶液の場合、6.1mol/kg を除くすべての濃度で、測定結果から推定される見かけの粘性係数は 1.2~1.5 の範囲にあり、図 5.7 に示した値と概ね対応する。しかし、6.1 mol/kg では吸水実験における見かけの粘性係数の上昇がバルク溶液の粘性係数の 2 倍を超えており、図 5.7 で示した、電気粘性効果に伴う見かけの粘性係数の理論値だけ説明できない。その要因は、6.1mol/kg は塩化ナトリウムの飽和塩水溶液であることからイオンの分子サイズの影響を受けやすいこと、また飽和塩溶液であるためわずかな温度変化や水分蒸発で塩析出することなどが推測される。

硫酸ナトリウムの場合、第 4 章の吸水実験における見かけの粘性係数とバルク溶液の粘性係数の比は、塩溶液の濃度による変化は小さい (図 5.9)。吸水実験の見かけの粘性係数とバルク溶液の粘性係数の比は、図 5.8 に示した電気粘性効果による見かけの粘性係数の増加の理論値より大きい。これは硫酸ナトリウム溶液では移動度の文献値が得られなかったため、代わりに塩化ナトリウムの文献値を使用していることが一因と考えられる。

対象のレンガの細孔径分布 (図 3.7) の測定結果を踏まえると、電気粘性効果の影響を強く受けるサブミクロンの細孔の割合は、全細孔の中ではそれほど多くない。しかしながら、流れ方向に電気粘性効果の影響を強く受けるような空隙が局所的に存在すると、多孔質材料における巨視的な溶液移動に大きな影響を与えるものと推測される。

第 3 章 (図 3.9) で示したように、レンガは強い異方性を有しており、長手面 (210 mm × 100 mm) から見た際に、面と平行に大きな空隙存在し、直交する方向には小さな空隙が存在している。本研究では長手方向の溶液の流れを検討しているため、実際に小さな空隙の影響をより受けやすい状況である。

以上の結果から、塩化ナトリウム塩溶液を使用した場合は飽和塩溶液を除き、電気粘性効果による見かけの粘性係数の増加により、第 4 章の吸水実験で確認された塩溶液の移動速度の低下を概ね説明できると考えられる。したがって、レンガが表面電荷を有している場合、塩溶液の移動経路に電気粘性効果の影響が出やすいサブミクロン領域の空隙が存在すると、溶液の物理的特性から予想されるよりも塩溶液の移動速度が大きく低下するものと考えられる。

対象レンガにおける電気粘性効果の影響は強く、この影響を考慮した塩溶液の輸送理論の構築が理想的である。実際、Poisson-Boltzmann 方程式を考慮した運動方程式を解くことで、電気粘性効果の影響を考慮し溶液の移動を計算可能なモデルがいくつか提案されている。しかし、これらのモデルは単一の円管やスリットといった単純な形態のものを対象としており、実際のレンガの空隙構造とは乖離が激しい。レンガのような複雑な細孔構造を持つ多孔質材料を対象に、電気粘性効果の影響を理論的に考慮した塩溶液輸送のモデルの開発

には、多くの研究的な課題がある。電気粘性効果による見かけ上の粘性係数の増加は、電解質溶液の濃度、細孔半径に強く依存し、多孔質材料内で局所的に強く作用することや、塩濃度によって電気粘性効果が強い発現する細孔が変化したりするため、これらを考慮する必要がある。また、表面に吸着しているイオン種やその量によってゼータ電位が変化することも移動特性を評価するうえで問題である。

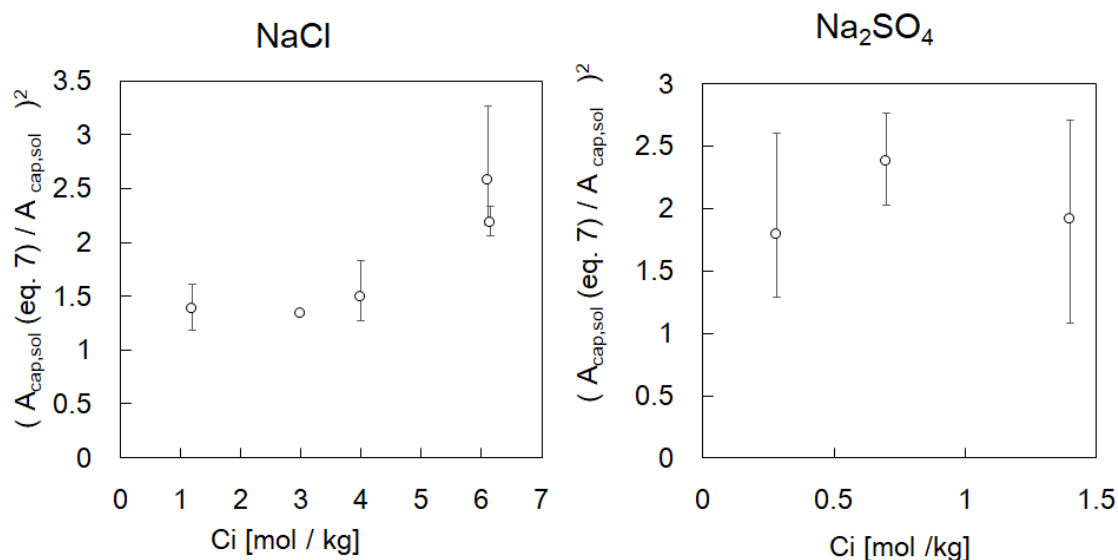


図 5.9 吸水実験の結果から推定する見掛けの粘性係数

5-5. まとめ

第5章では、材料の表面電荷が塩溶液の輸送に及ぼす影響を検討した。

まず対象とするレンガの表面電荷とイオンの吸着特性の確認を行い以下の結果を得た。

- 1) レーザー・ドップラー法によるゼータ電位の測定により、実験に用いた2種類の国産焼成レンガは-30.5 から -25.6[mV]の負の電荷を有することを確認した。この値は、粘土鉱物のゼータ電位と同程度である。
- 2) IC分析により、塩化ナトリウム (NaCl) もしくは硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) を含ませたレンガの粉体からは、純水を含ませたものより、多量の Ca イオン、K イオンが確認され、Na イオンとこれらのイオンが交換された可能性が高い。

また見掛けの粘性上昇に関する理論式から、第4章の吸水実験時に想定される電気粘性効果による見かけの粘性係数を計算した。電気粘性効果による見かけの粘性係数は、材料のゼータ電位、塩溶液の濃度、細孔半径に強く依存し、第4章の実験に用いた塩の種類と濃度、第3章で示した細孔径分布、ゼータ電位の測定結果を計算に考慮した。

3) 電気粘性効果による見かけの粘性係数は、第4章で用いた塩溶液ではサブミクロン領域の細孔 ($0.1\sim 1\mu\text{m}$) で極大値をとる。また、第4章の実験結果との比較から、電気粘性効果による見かけの粘性係数の理論式により、実験結果で観察された塩化ナトリウム塩溶液の吸水速度の低下を概ね説明できることを確認した。

4) 以上の結果から、対象レンガの溶液の拡散係数の測定値がバルク溶液の物理的特性から想定されるものより低下した理由は、レンガが表面電荷を有するために、溶液の流路に存在するサブミクロン領域の細孔において電気粘性効果により見かけの粘性係数が上昇したことが要因であると結論づけた。

参考文献

- 5-1) Butt, H. J., et, al., 2013, Physics and Chemistry of Interfaces, Third Revised and Enlarged Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany
- 5-2) 高田じゆん、 ζ 電位測定法の原理と応用例、東亜合成グループ研究年報、第14号、27-30、2011
- 5-3) D. C. Henry : Proc. R. Soc. London, Ser. A, 133, 106 (1931)
- 5-4) 白水晴雄、粘土鉱物学、粘土科学の基礎 新装版、朝倉出版、粘土鉱物学
- 5-5) Mathias Schäfer and Michael Steiger, "A rapid method for the determination of cation exchange capacities of sandstones: preliminary data", v.205; Geological Society, London, Special Publications, p431-439, doi:10.1144/GSL.SP.2002.205.01.31
- 5-6) Schollenberger, C. J. and Simon, R. N.(1945) , The effect of an electric field on the viscosity of liquids , Soil Sci. 59, 13-24
- 5-7) 萬康明、北川靖夫、動電音響法 による粘土鉱物のゼータ電位に吸着イオン種が及ぼす影響、粘土科学 第41巻 第3号 128-134(2002)
- 5-8) M. Castellote, I. Liorente, C. Andrade : Influence of the composition of the binder and the carbonation on the zeta potential values of hardened cementitious materials, Cement & Concrete Research, Vol.36, pp.1915-1921, 2006
- 5-9) 菊地道生、須田裕哉、佐伯竜彦、酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価、Cement Science and Concrete Technology, No.64, 2010
- 5-10) M. Ishiguro and S. Iwata: Adsorption phenomena of ions in soil, Journal of the Japan Society of Civil Engineers, 56(10), 87-94, 1988, Japanese
- 5-11) Y. Uematsu, R.R. Netz, and D.J. Bonthuis, Chem. Phys. Lett., 670, 11-15 (2017)
- 5-12) Ram P. Bharti, Dalton J.E. Harvie, 2008, Malcolm R. Davidson, Steady flow of ionic

- liquid through a cylindrical microfluidic contraction--expansion pipe: Electroviscous effects and pressure drop, *Chemical Engineering Science* 63 , 3593 – 3604
- 5-13) B Q.Y. Zhu and Y. Li b, 2010, Numerical simulation of the transient heat and liquid moisture transfer through porous textiles with consideration of electric double layer, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53,1417–1425
- 5-14) B Xiaobao Mo and Xuegong Hu, 2019, Electroviscous effect on pressure driven flow and related heat transfer in microchannels with surface chemical reaction, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 130, 813-820
- 5-16) Robert J. Hunter, 1981 *Zeta potential in colloid science Principles and Applications*
- Chapter 5 Electroviscous and Viscouselectric edffect, pp.179-218, London ; New York : Academic Press
- 5-17) Levine, S., Suddaby, A., 1951 Simplified Forms for Free Energy of the Double Layers of Two Plates in a Symmetrical Electrolyte , *Proceedings of the Physical Society, A* 64 287
- 5-18) Levine, S., 1946, *Trans. Faraday Soc.*, Issue on ‘ Swelling and Shrinking ’, 42B, Io2; 1948, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 833; 1950 a, *Phil. Mag.*, 41, 53; 1950 b, *proc, Camb. Phil. Soc.*, in the press.
- 5-19) Koneshan, S., et. al., 1998, Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25°C, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 4193-4204

図表出典

- [5-1] S. Tardu , The electric double layer effect on the microchannel flow stability and heat transfer, HAL Id, hal-00261999 <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00261999>

第6章 乾燥過程の塩析出による空隙構造変化の定量化と 飽和の透水係数の算定

6-1. はじめに

第6章では、純水と塩溶液を含ませた焼成煉瓦の乾燥実験を行い、多孔質媒体の表面および内部での塩の析出を定量的に評価し、それが水分の移動に及ぼす影響を明らかにする。具体的には以下の検討を行う。まず乾燥過程の重量測定により、塩析出が水分蒸発速度に与える影響を検討する。次に同様の実験を放射光施設で行い、放射光 X 線 CT にて乾燥過程の3次元画像の撮影を行う。3次元画像から乾燥過程による塩の結晶の分布の経時変化を分析し、さらに細線分化処理を行うことで、塩析出前後の空隙構造に関するパラメータを取得する。得られた空隙構造に関するパラメータを、第2章で示した溶液の移動に関する理論式 (Kozeny-Carman の式) に代入することで、多孔質材料における塩の析出と溶液の移動速度の関係を定量的に示す。

6-2. 多孔質材料からの水分蒸発メカニズム

第6章では、乾燥過程の塩の析出が溶液の移動に及ぼす影響を検討する。多孔質材料の蒸発メカニズムは古くから検討されており、Sherer^{6-1,2)} が理論を整理している。古典的には、図6.1に示す通ずる3つの段階に分けて説明される。

まず空隙が溶液で満たされ蒸発速度が一定となる期間 (Constant Rate Period; CRP) が存在する。この状態では材料中の水溶液はバルクと同じように振る舞うため、蒸発速度は周辺空気に依存し材料表面の水蒸気圧 $P_{v,s}$ [Pa]と周辺空気の蒸気圧 P_a [Pa]から以下のように示される。この状況では潜熱により表面温度が周囲温度より低くなる。

$$J_v = \alpha'(P_{v,s} - P_a) \quad (6-1)$$

ここで材料側の水蒸気圧は水分活性 a_w を用いて示され、純水の時 $a_w = 1$ である。

$$P_v = a_w p_{v,sat} \exp\left(\frac{P_c}{\rho_w R_v T}\right) \quad (6-2)$$

この段階は、 $P_a < P_v$ である限り続く。

材料表面にあった蒸発界面の多くが材料内部まで後退すると、蒸発速度が低下する。初期の蒸発段階と比較すると、材料表面での蒸発量が少ないため表面温度は上昇する。材料内部では流れが発生する経路が連続的に存在するため材料表面の水分流と毛管圧による水分流が一致し、毛管力により材料内部から材料表面に溶液が供給される。そのため capillary regime と言われる。この時点から、蒸発前線での蒸気圧が徐々に低下する。蒸発前線は、液体と蒸気の流れの平衡を保つために、材料の中に後退する。

蒸発が進行し溶液の連続性が無くなると Diffusive regime という蒸気拡散が移動に支配的な段階に移行する。ここでは水分は蒸気の拡散によってのみ材料から放湿される。水の場合、capillary regime と diffusive regime の間には蒸発速度の大きな差が生じるが塩溶液の場合は、capillary regime と diffusive regime の間に塩濃度の変化と析出に起因する指数関数的な減少が見られることを、Deserlandら⁶⁻³⁾が指摘している(図6.2)。

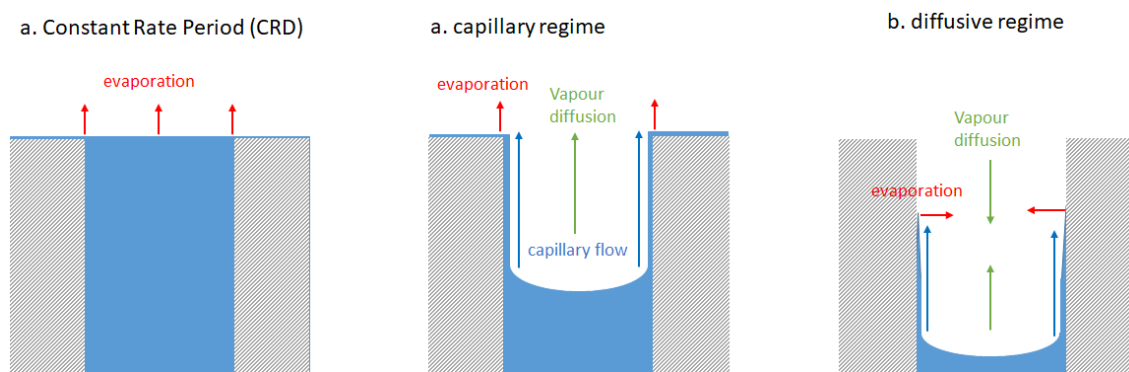


図 6.1 多孔質材料からの蒸発のプロセスの概要図

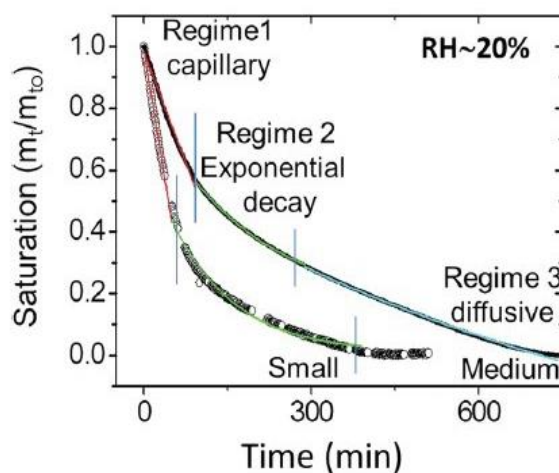


図 6.2 塩化ナトリウム塩溶液を含んだ多孔質材料の含水率の変化 (Deserland,2015)⁶⁻³⁾

6-3. 実験方法

6-3-1. 試験体と手順

実験には第4章、第5章で用いたものと同じ国産焼成レンガ Brick 2 を使用する。毛管飽和含水率は $0.17[\text{m}^3/\text{m}^3]$ 、空隙率は $0.24[\text{m}^3/\text{m}^3]$ である。図 6.3 に Brick 2 の水銀圧入法による細孔径分布の測定結果を示す。ほとんどの孔は毛細管孔（孔径 $1\mu\text{m}$ から 1mm ）であり、このレンガにおける水分移動メカニズムは主に毛細管力によるものである。レンガを $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 8\text{mm}$ に加工し、側面 ($5\text{mm} \times 8\text{mm}$ の4面) にエポキシ樹脂を塗布して、断湿した。これにより、乾燥実験中の一次元的な物質の移動が確保する。

表 6.1 に実験条件を示すように実験には塩化ナトリウム (NaCl) 塩溶液と硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 塩溶液をそれぞれ使用し、a: 純水を吸水する、b: NaCl 飽和塩溶液を吸水する、c-1: NaCl 不飽和塩用液 ($8\text{g}/100\text{g}$) を吸水する、c-2: c-1 の実験後 NaCl 飽和塩溶液を吸水する、d: Na_2SO_4 飽和塩溶液を吸水する、e-1: Na_2SO_4 不飽和塩溶液 ($4\text{g}/100\text{g}$) を吸水する、e-2: e-1 の実験後 Na_2SO_4 飽和塩溶液を吸水するといった7条件で実験を行った。なお1条件当たりの試験数は3~4とする。

実験は、重量測定と放射光 X 線 CT の2つの方法で実施した。重量測定は放射光 X 線 CT の測定ハッチの外で行った。実験中のハッチ外の平均温度は 25°C 、平均湿度は 35.8% であり、CT 撮影を行ったハッチ内の平均温度は 26.5°C 、平均相対湿度は 33% であり、ハッチ内の方がわずかに暖かかった。

試験体は、図 6.4 に示すようなポリプロピレン製のホルダーに設置した。ホルダーは上部と下部のカップからなり、上部のカップは試験体の上部から溶液を吸水させるために溶液を注入する受け皿の役割を果たす。下部のカップには試験体の下部からの蒸発を抑制させるため、純水の蒸発実験をする際は純水、塩化ナトリウム塩溶液、硫酸ナトリウム塩溶液の実験を行う際はその飽和塩溶液を注入する。

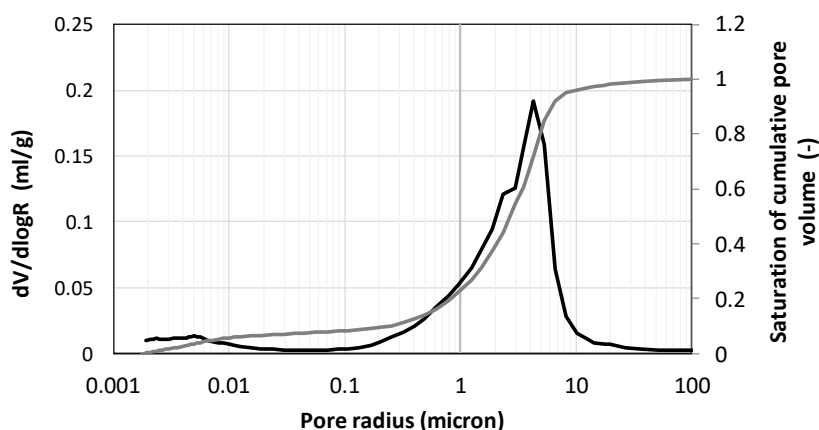


図 6.3 Brick 2 の細孔径分布

表 6.1 実験条件

	1 回目の吸水	2 回目の吸水
a	純水	
b	NaCl 飽和塩溶液	
c	NaCl 塩溶液 (8g / 100 g wt)	Na ₂ SO ₄ 飽和塩溶液
d	Na ₂ SO ₄ 飽和塩溶液	
e	Na ₂ SO ₄ 塩溶液 (4 g / 100 g wt)	Na ₂ SO ₄ 飽和塩溶液

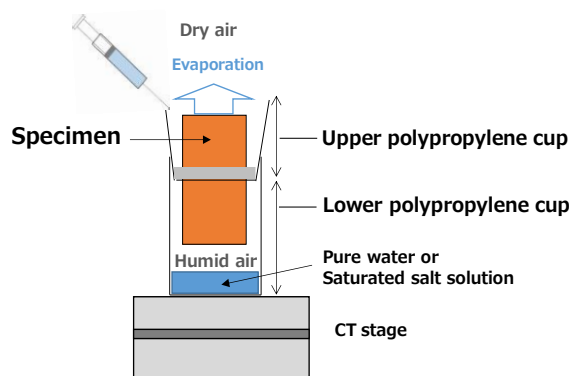


図 6.4 実験の模式図

6-3-2. 重量測定による蒸発量の測定

純水または塩溶液を注射器で上部のカップに注入し、30 分間溶液を吸収させて飽和の含水状態にさせる。吸水後、上部カップに残った余分な溶液をティッシュで拭き取り、試験体の上面から乾燥させた。0.0001g の精度を持つ天秤 (Sartorius AG) を用いて、蒸発量の積算値の時間曲線を測定した。下部のポリプロピレンカップ内の溶液の質量減少の影響を受けないように、上部のポリプロピレンカップと試験片からなる部分の質量のみを測定した。質量の測定は、乾燥の初期段階では約 15 分間隔、後半は 30 分間隔で行った。

ここで以下の関係から析出した塩の量を算定する。吸水させた溶液の質量 $m_{sol,o}$ [g] と、溶液中の水 $m_{w,o}$ [g] と塩 $m_{s,o}$ [g] の質量の関係は、吸水させた溶液の塩濃度 C_o [g/100 g water] を用いて、式(6-3)、(6-4) で示される。

$$\text{吸水した塩溶液の質量 (g):} \quad m_{sol,o} = m_{w,o} + m_{s,o} \quad (6-3)$$

$$\text{吸水した溶液中の塩の質量 (g):} \quad m_{s,o} = m_{sol,o} \frac{100C_o}{100 + 100C_o} \quad (6-4)$$

乾燥終了時の材料中の水の量は、蒸発した水の総量 $m_{w,ev}$ [g] を用いて式 (6-5) で示さ

れる。表 6.1 に示した全ての実験ケースについて乾燥終了時の塩濃度は飽和の塩濃度 c_s [g/100 g water] を超えたことから、乾燥終了時の溶液中の塩の質量と析出した塩の質量はそれぞれ式(6-6)、(6-7) で示される。

$$\text{乾燥終了時の水の質量 (g):} \quad m_w = m_{w,o} - m_{w,ev} \quad (6-5)$$

$$\text{乾燥終了時の溶液中の塩の質量 (g):} \quad \frac{m_{s,o}}{m_w} \times 100 > c_s \text{ のとき} \quad m_s = m_w c_s / 100 \quad (6-6)$$

$$\text{乾燥終了時の析出した塩の質量 (g):} \quad m_{cr} = m_{s,o} - m_s \quad (6-7)$$

6-3-3. 放射光 X 線 CT による乾燥過程のレンガの 3 次元画像の撮影

産業用のマイクロフォーカス X 線 CT は高い空間分解能で画像が撮影できるが、撮影に約 1 時間かかるため経時的な変化の検証には適さない。そこで本研究では高い分解能を維持しながら高速でスキャンが可能な放射光 X 線 CT を用いて 3 次元画像の撮影を行った。放射光 X 線 CT の撮影は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL20B2 で実施した (写真 6.1)。表 6.2 にその仕様を示す。偏向電磁石を光源とし、BL20B2 の臨界エネルギーは 28.9keV で、ビームサイズは約 75mm (水平) × 5mm (垂直)。画像検出器には、浜松ホトニクス の ORCAFlash4.0CCD カメラを使用した。画像データは 2.74 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ の空間分解能で取得され、1 回のスキャン取得にかかる時間は約 5 分である。各スキャンで得られた 3 次元再構成画像は、2048 × 2048 × 1700 ボクセル (幅 × 奥行き × 高さ) が ±6.5 × 6.5 × 4.7mm) で構成される。試料の全高をカバーするために、高さ方向で 3 分割して撮影を行い、それらをつなぎ合わせて、レンガ試料全体の 3D 再構成画像を作成した。

最初に乾燥状態の試験体の三次元 CT 画像撮影を行った。その後、重量測定による実験と同じように上部カップに溶液を注入し試験体に溶液を吸水させ、飽和の状態の三次元撮影を行う。その後、乾燥過程に複数回の X 線 CT スキャンを実施した。試験体は一連の実験が終わるまで位置が変わらないように CT ステージ上に置いたままにし、溶液の注入や拭き取りの際には細心の注意を払った。



写真 6.1 SPring-8 の概観（左）とビームライン BL20B2 の様子（右）^[6-1]

表 6.2 BL20B2 の仕様

Critical energy	28.9 keV
Beam divergence	1.5 mrad (Horizontal)0.06 mrad (Vertical)
Energy range	Si 311 : 8.4 ~ 72.5 keV Si 111 : 5.0 ~ 37.5 keV Si 511 : 13.5 ~ 113.3 keV
Beam size 1	about 75 mm (H) × 5 mm (V)
CCD camera	浜松ホトニクス社 ORCAFlash4.0, 2.74 μm/pixel
Image size	2048×2048×1700 (Voxel)

6-3-4.画像解析による物質の同定

CT 画像のグレイバリューは、含まれる成分の密度と原子番号を反映している。成分毎に異なるグレイバリューの分布を持っており、グレイバリューの範囲を閾値化することで、異なる成分を画像から抽出、すなわちセグメント化することができる。レンガは実質部と空隙からなり、空隙内は空気、溶液、塩の結晶が含まれるため、本研究では4つの相が画像データ中に含まれることになる。

図 6.4 に画像に含まれる物質のグレイバリューを示す。最も一般的な閾値の設定方法は、各相のグレイバリューの正規分布を作成し、その交点を閾値とする方法である。しかしながら本研究で対象とする物質では、塩化ナトリウム塩の結晶、硫酸ナトリウム塩の結晶のグレイバリューが材料の実質部のグレイバリューと重なりが大きく、単純な閾値設定では塩の定量化が困難である。そこで、精度よく塩の結晶の定量化するために、乾燥状態の画像から空隙と実質部からなる二値化画像を作成し（図 6.5 a）、x-y-z 方向に1ボクセル単位の位置合わせを厳密に行い、乾燥過程のある時間が画像から実質部を減算することで材料の空隙部のみを分析対象とする工夫を行った（図 6.5 b）。本研究では、塩化ナトリウム(NaCl)飽和塩溶液と硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)飽和塩溶液を吸水させた場合について、画像解析を行うが、この場合画像のずれは最大で4 voxelであった。また空間分解(2.74 μm/pixel)で認識できる範囲では、歪の発生は確認されなかった。

画像解析の手順を以下に示す。

1. 3次元の再構成ボリュームにメディアンフィルタを使用し、ノイズの影響を軽減する。
(使用アプリケーション：Object Research Systems 社 Drogonfly Version 2021)
2. 乾燥状態の画像を空隙と実質部に二値化する。(使用アプリケーション：Mathworks 社 Matlab 2020)
3. 乾燥状態の画像とある時間の画像データを XYZ 各方向に対してずれがないように 1 ボクセル単位の位置合わせを行う。(使用アプリケーション：image J)
4. ある時間の画像データから空隙部を抽出する。(使用アプリケーション：Mathworks 社 Matlab 2020)
5. 結晶のグレーバリューから閾値を設定し、空隙内の塩結晶を同定する。(使用アプリケーション：Mathworks 社 Matlab 2020)
※バックグラウンドのグレーバリューに応じて調整する。
6. 結晶相と同定されたボクセルの内 3 ボクセル以上連結した場合のみ有効にする。(使用アプリケーション：Mathworks 社 Matlab 2020)
7. 実質部、6 で得られた結晶相の部分を除いた画像データから溶液を同定する。(使用アプリケーション：Object Research Systems 社 Drogonfly Version 2021)

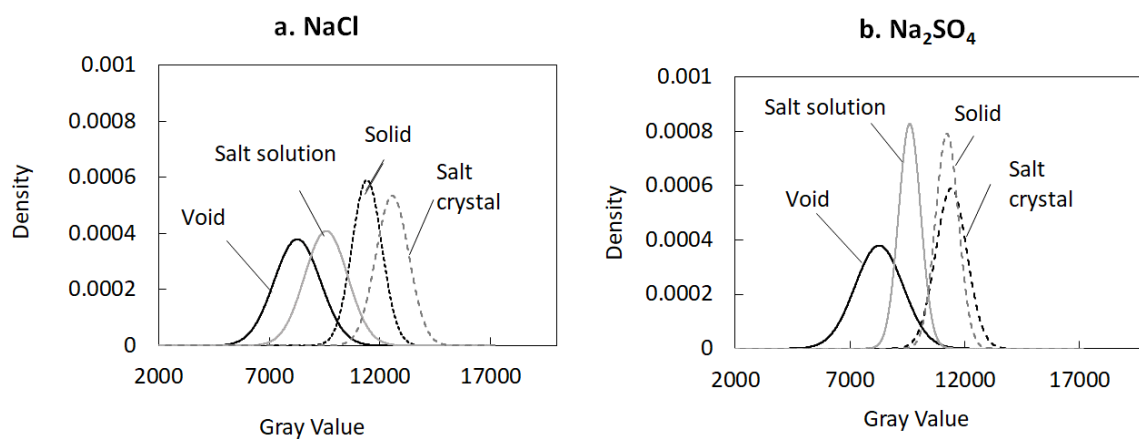


図 6.4 物質のグレーバリュー (16 bit)

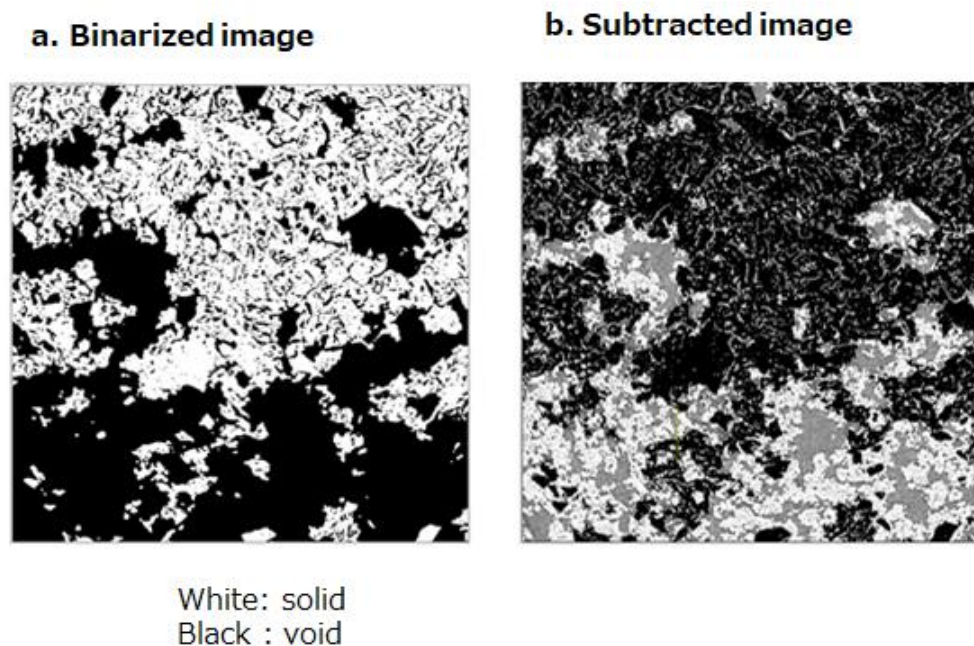


図 6.5 空隙と実質部からなる二値化画像 (a) とある時間の画像から実質部を減算し空隙部のみ抽出した画像 (b) (一番明るい部分が塩化ナトリウム塩の結晶に相当する)

6-3-5. 細線分化による空隙構造の解析

塩析出に伴う空隙構造の変化を定量化するために、3次元の細線分化処理を行う。この方法は、土壌物理学の研究分野において、多孔質材料の細孔構造を特徴付けるために利用されている^{6-4, 5)}。

細線分化処理はX線CT解析用の3DMAパッケージ(日本ビジュアルサイエンス社)を用いた。不定形の3次元形状において空隙中心軸を決定するには、“burn algorism”^{6-6,7)}を採用している。図6.6に示すa. Distance mapがburn algorismの概念を示したものである^{6-6,7)}。a. Distance mapに基づき空隙の括れた部分をスロート、スロート面で区切られた区画の体積をノードルポアと定義する(図6.6-b)。各ノードルポアの等価細孔直径は、細孔が球体であると仮定して求める。図6.6-cに再線分化された画像の一例を示す。

本研究では、実質部と塩の結晶を固体として扱い、それ以外の箇所を液体や気体の流れが生じる場所として解析を行う。解析は試料の表面(深さ0mm)から深さ方向に100ピクセル(H)ごとに行った。屈曲度は、高さ100ピクセルの関心領域の対向する水平面に横たわる空隙を結ぶ内軸ボクセルの長さを合計し、この長さをこれらの面間の直線距離で割ることで求めた。

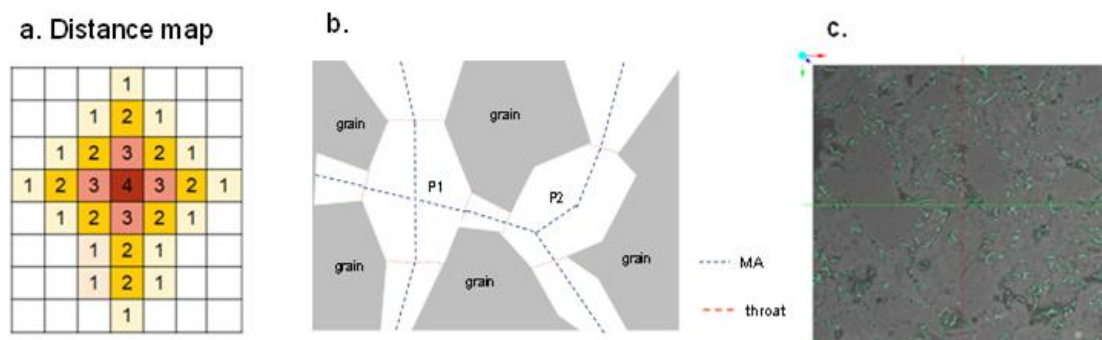


図 6.6 細線分化処理による空隙構造の分析の概要図

6-4. 重量測定による塩溶液の蒸発速度の測定結果

図 6.7、図 6.8 は、純水、NaCl 塩溶液を含ませたレンガの積算蒸発量、および蒸発速度の経時変化を示す。塩分濃度が高いほど蒸発速度が遅くなる傾向が確認された。乾燥開始から 300 分後には、純水を含ませた試験体では平均して初期吸収量の 89%が蒸発したが、c-1.NaCl 塩溶液 (8 g/100 g 水) では 77%が、b. NaCl 飽和塩溶液では 53%、c-2. c-1 のあと塩化ナトリウム飽和塩溶液を吸水させた場合は 33%が乾燥した。多孔質体の細孔径分布や細孔形状によっては、塩の析出により毛管力による水分の流れが促進され逆に蒸発速度が速くなるケースが Eloukabi et al.⁶⁻⁸⁾より報告されているが、本研究の場合は材料中の塩の存在は蒸発速度の低下に寄与した。蒸発速度に関しては純水を吸水させた場合は、6-2 節で述べた capillary regime と diffusive regime の明確な区別がつく。b.NaCl 飽和塩溶液の場合はばらつきが大きく蒸発過程の判別がつきにくい、c-1 については Desarnaud et al.⁶⁻³⁾の検討と同様に capillary regime と diffusive regime の間に緩やかな遷移期間がみられる。c-2 の場合は capillary regime と遷移期間の区別がつかない。

図 6.7、図 6.8 に、純水、Na₂SO₄ 塩溶液を含ませたレンガの積算蒸発量、および蒸発速度の経時変化をそれぞれ示す。図より硫酸ナトリウム塩についても塩化ナトリウム塩と同様に塩を含むほど蒸発速度が遅くなっていることが分かる。e-1. Na₂SO₄ 不飽和塩溶液 (4g / 100g)の場合、純水を吸水させたものより、4つの試験体のばらつきが大きくなっており、これには塩析出性状の不均質性が影響している可能性が考えられる。乾燥速度に関しては、飽和塩溶液を吸水させた場合にはすぐに diffusive regime に移行し、試験体表面への移流が抑制されているものと推測される。また e-1. Na₂SO₄ 不飽和塩溶液 (4g / 100g)の場合は、c-1. NaCl 塩溶液 (8 g/100 g 水) と同様に capillary regime と diffusive regime の間に遷移期間が確認される。このことからおそらく塩濃度の変化に起因する、蒸気圧降下や塩の析出が遷移期間の発現に影響しているものと推測される。

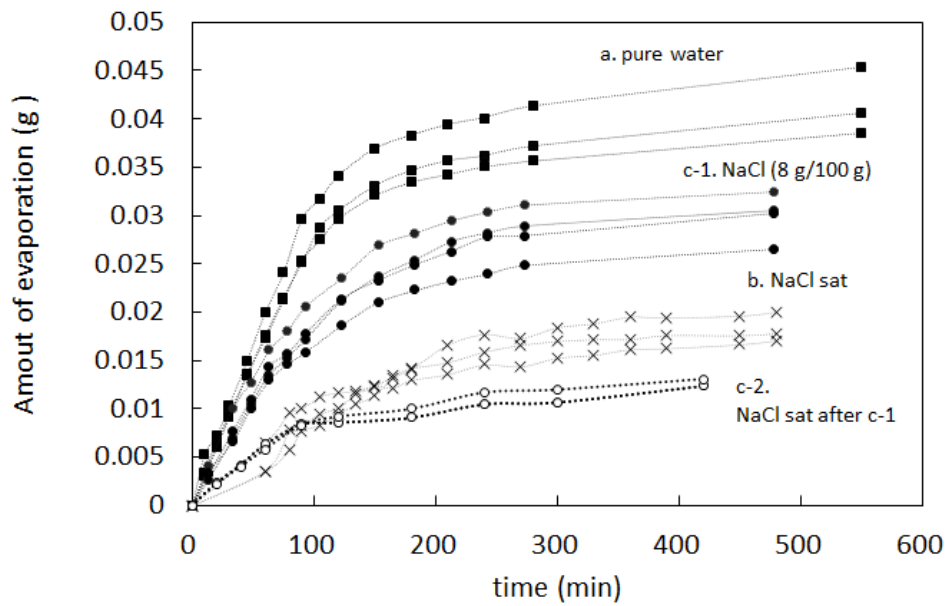


図 6.7 塩化ナトリウム塩溶液を含ませた試料の積算蒸発量

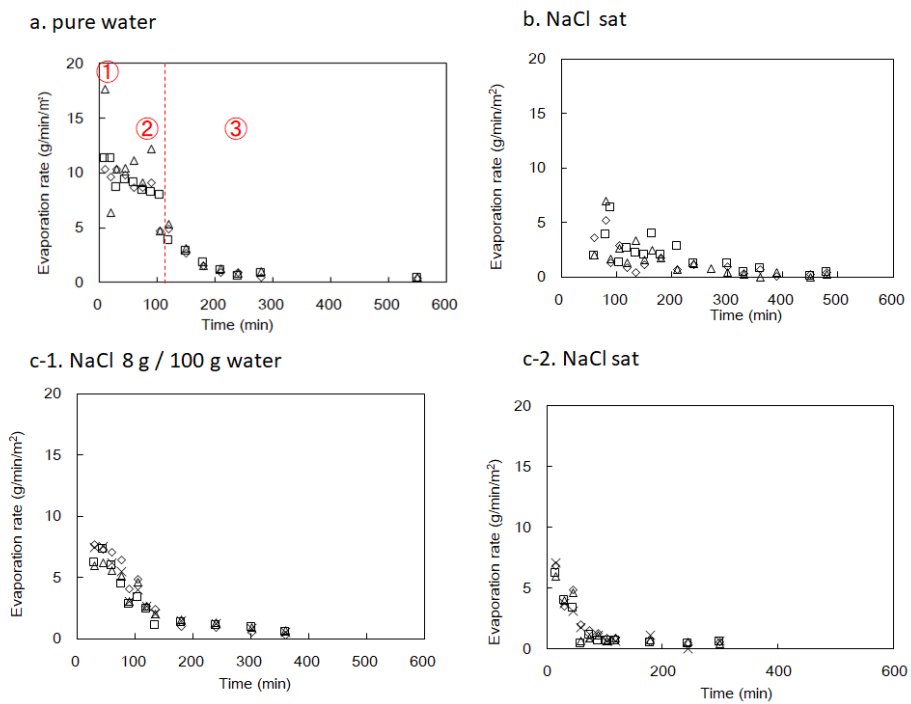


図 6.8 塩化ナトリウム塩溶液を含ませた試料の蒸発速度

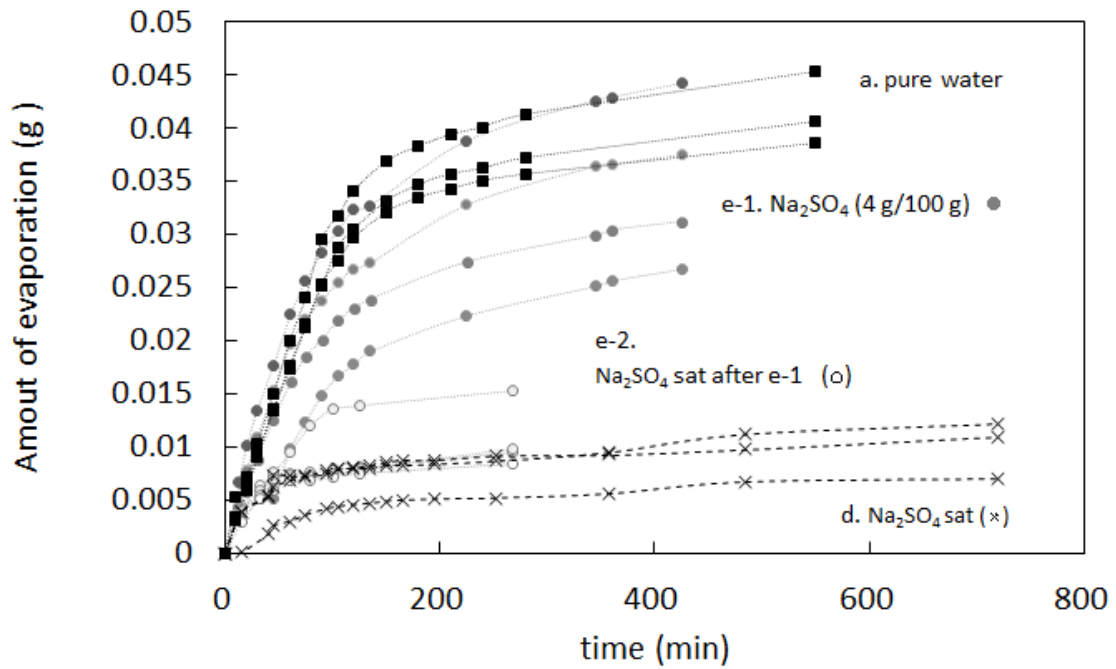


図 6.9 硫酸ナトリウム塩溶液を含ませた試料の積算蒸発量

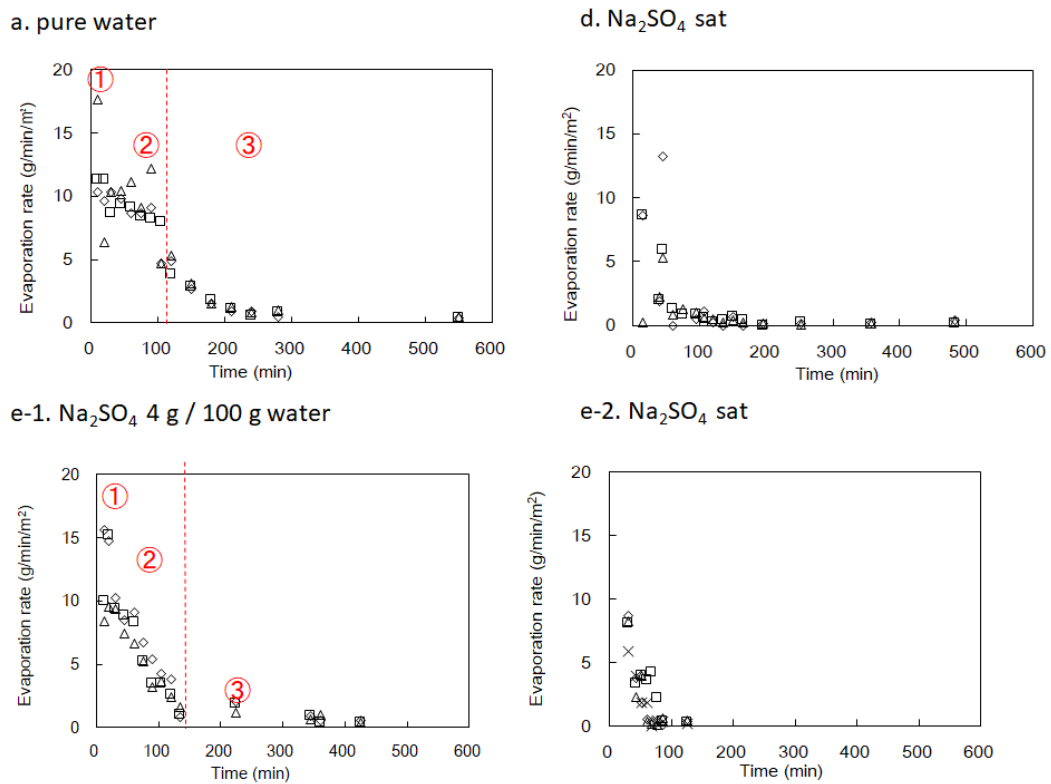


図 6.10 硫酸ナトリウム塩溶液を含ませた試料の蒸発速度

6-5. 画像解析による塩の析出性状の定量化

表 6.1 に示した実験条件の内、NaCl 飽和塩溶液および Na₂SO₄ 飽和塩溶液を含ませた場合を対象に、画像解析により塩の析出性状の定量化を行う。

6-5-1. 画像解析による実質部と空隙部の判別

図 6.11 に乾燥状態のレンガの CT 画像を空隙と実質部に 2 値化し、得られた空隙の高さ方向の分布を示す。この試験体は、以下に示す NaCl 飽和塩溶液を使用した実験に使用したものに相当する。画像解析によって同定された試験体全体の空隙率は 0.195 [m³ / m³]であり、重量測定から得られた実際の空隙率 0.240 [m³ / m³]の約 81%に相当した。この差は図 6.3 に示した空隙系のうち空間分解能 (2.74 μm/pixel) 以下のものを識別できないことを考慮すると妥当である。また 3 分割した画像を重ね合わせているが連結部分もつながっている。図 6.11 より、対象とするレンガは画像の横方向に大きな空隙が存在し、その結果高さ方向に空隙の分布存在することが分かる。おそらくこの特徴はレンガがこの方向に圧力をかけて形成されたことに起因すると思われる。

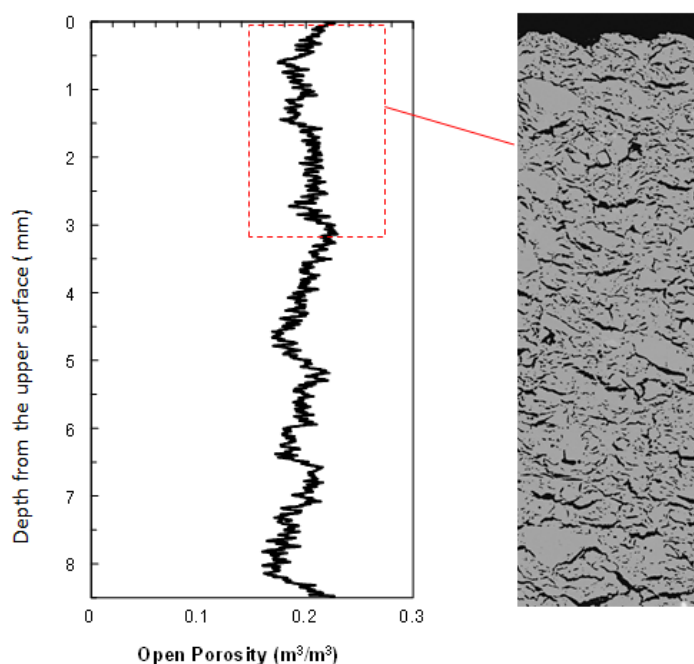


図 6.11 画像解析で得られた空隙率の高さ方向の分布

6-5-2. NaCl 飽和塩溶液を含ませた試料における塩析出の定量化

NaCl 飽和塩溶液を含ませた場合の画像解析の結果と重量測定の結果から推定した塩析出量との関係を比較し、画像解析による結晶の同定の妥当性を検証する。NaCl は溶解度の温

度依存性も小さく安定相も一種類のみであるため、飽和塩溶液の場合は水分蒸発量と飽和の溶解度から単純に塩の析出量を求めることができる。図 6.12 は、重量測定と CT 画像解析で得られた析出した塩の総量の時間変化を比較したものである。重量測定で得られた析出量は、塩分濃度が飽和濃度を超えると塩の結晶が析出すると仮定して、水分蒸発量から算出したものである。

画像解析で確認された塩の析出量は、水分蒸発量から算定した塩分量と比較し、60 分で 1.68 倍、120 分で 0.91 倍、180 分で 0.87 倍、480 分で 0.92 倍となった。60 分に関しては画像解析において過大評価しているもののそれ以外はおおむねの一致が見られた。60 分で過大評価になる理由としては、乾燥速度が速く撮影にかかる時間中の塩析出の変化が大きいことなどが想定される。

以上の結果から、上記で示した手順により放射光 X 線 CT で撮影した画像を分析することで、多孔質材料中の結晶形成の動的な挙動が把握可能であることが確認された。

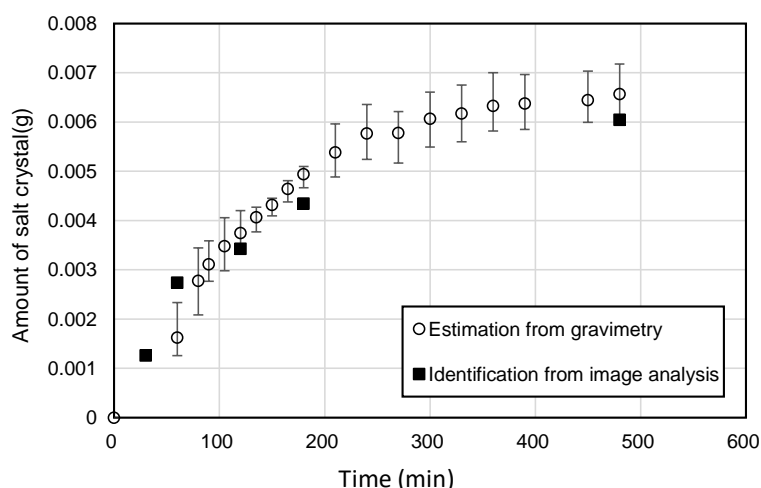


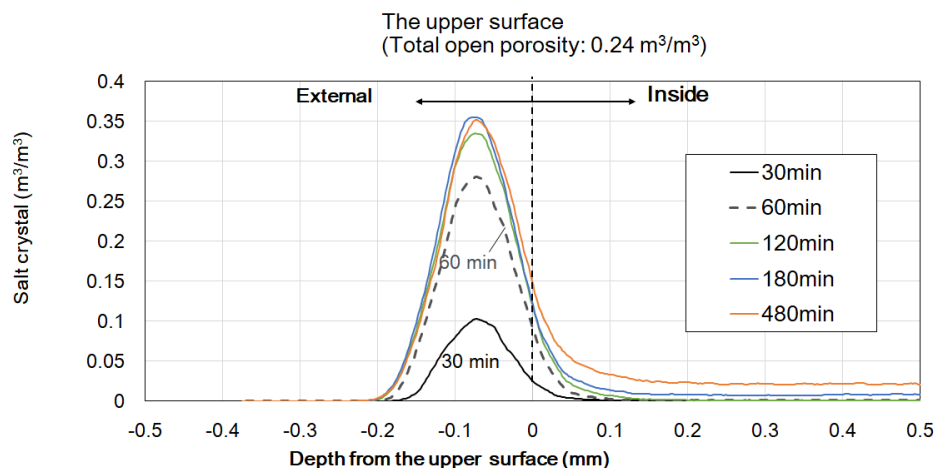
図 6.12 画像解析と重量測定から算定した塩の析出量の比較

(重量測定による算定値は、3つの試料の平均値、最小値と最大値)

図 6.13 は、画像解析によって同定された塩の結晶の空間分布の時間変化を示したものである。塩の析出は、120 分までは材料の表面に集中し (=エフロレッセンス)、それ以降は内部に進行している (=サブエフロレッセンス)。塩化ナトリウムは溶解度の温度依存性もごくわずかであることから、塩析出は水分蒸発が引き金となっている。このことと 6-2 節の図 6.1 で示した多孔質材料での蒸発の理論を照らし合わせると、120 分までは材料表面で蒸発が起きていることから、材料内の溶液が毛細管現象によって表面まで運ばれそこで蒸発、析出していると考えられる。それ以降は材料内部で蒸発していることから、液水の連続性が途切れ、乾燥前線が後退することで材料の内部で蒸発が生じ、それによって塩が析出してい

るものと考えられる。よって 120 分までの蒸発速度の低下には表層での塩析出によって抵抗が生じること、それ以降の時間の蒸発速度の低下には表面の塩の析出に加え内部での塩の析出による空隙構造の変化も影響をしていると考えられる。

a. At the evaporation surface



b. Inside the material

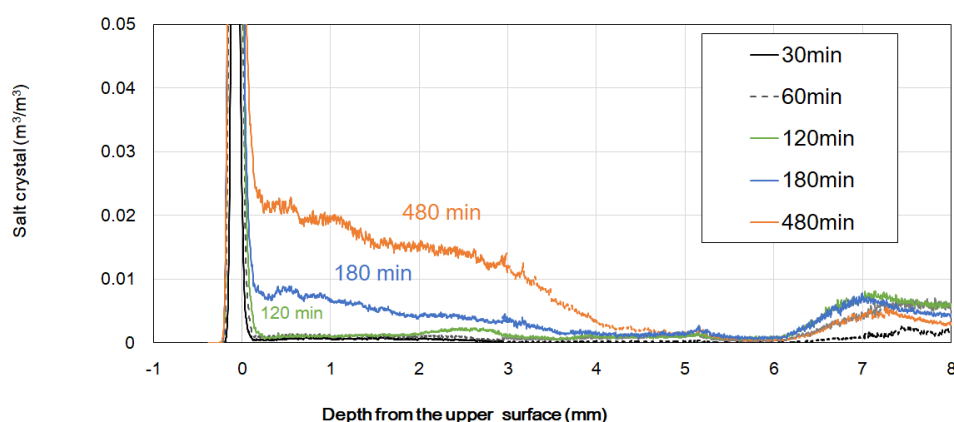


図 6.13 析出した塩化ナトリウムの深さ方向の分布

図 6.14 は材料表面近くでの塩の結晶成長の様子を示したものである。いわゆるカリフラワー状の塩の析出が観察され、赤で示した 30 分の時点での析出塩を中心にして時間が経過するにつれて結晶が成長している様子が観察された。また塩の結晶と材料の実質部はほとんど接触していないことから、試験体上部での塩の析出は実質的には多孔質材料と同等の働きをする。それゆえに多孔質材料からの蒸発の理論を大きく逸脱しない結果になったのだろう。

図 6.15、6.16 は乾燥開始から 30 分、120 分、480 分後の 4 相（実質部、空隙、塩溶液、塩結晶）の同定結果である。なお溶液に関しては空隙（空気）とのグレーバリューの被りが

大きいため、完全な分離が難しいことから参考として示す。30分、120分では大きな孔にしか塩の析出が見られなかったのに対し、480分では小さな孔にも塩の析出が見られるようになる。大きな孔から順に乾燥が進むことは、Kelvin式とも矛盾せず、定性的に正しい結果と考えられる。また参考データではあるものの、30分の段階では塩の結晶と材料実質部の境界に液膜が存在するため材料上面の塩の結晶と材料実質部は接触していない。480分の段階では結晶と実質部との液膜が消失している。この結果も蒸発の理論と矛盾がなく、初期段階では液水が試験体上面まで移動しそこで析出していたのに対し、後半では材料表面への移流がなくなり水蒸気の拡散が水分移動の主なメカニズムになっていることを意味する。

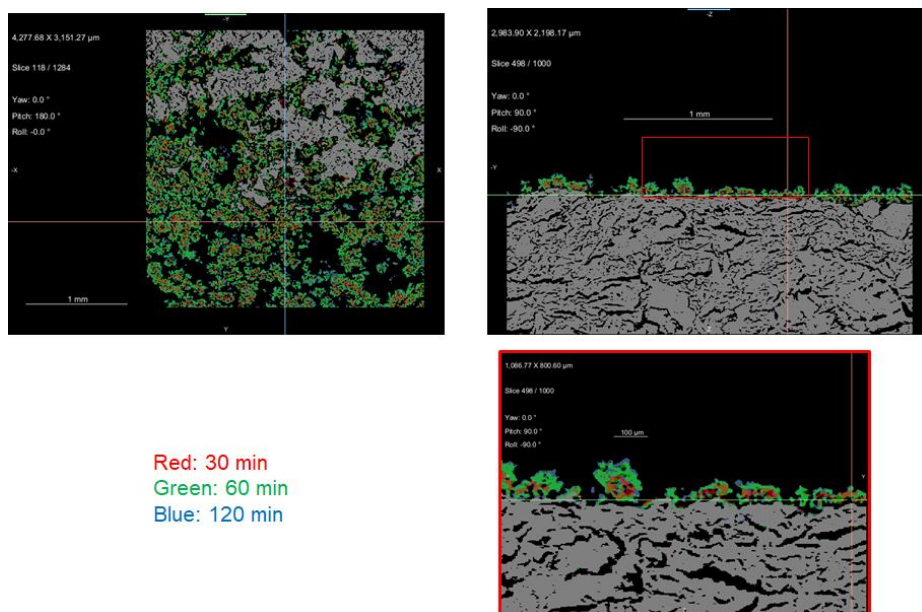


図 6.14 材料表面での塩の結晶成長

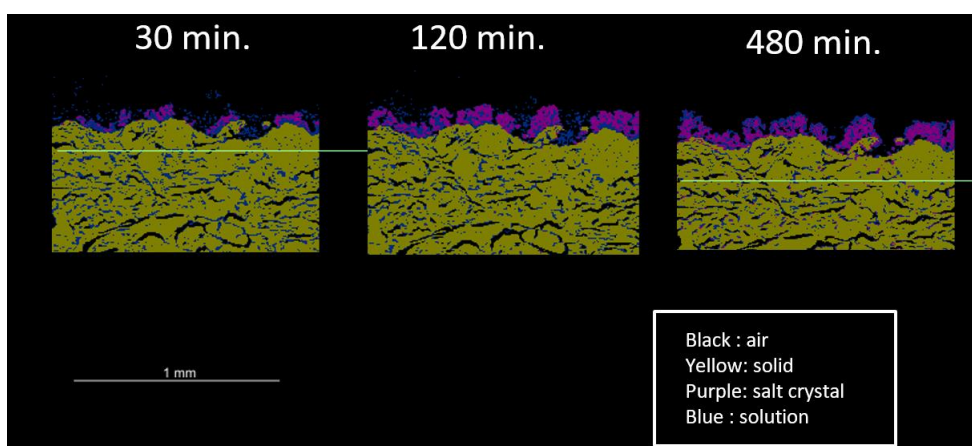


図 6.15 画像解析による物質の同定結果 (表面近傍の拡大)

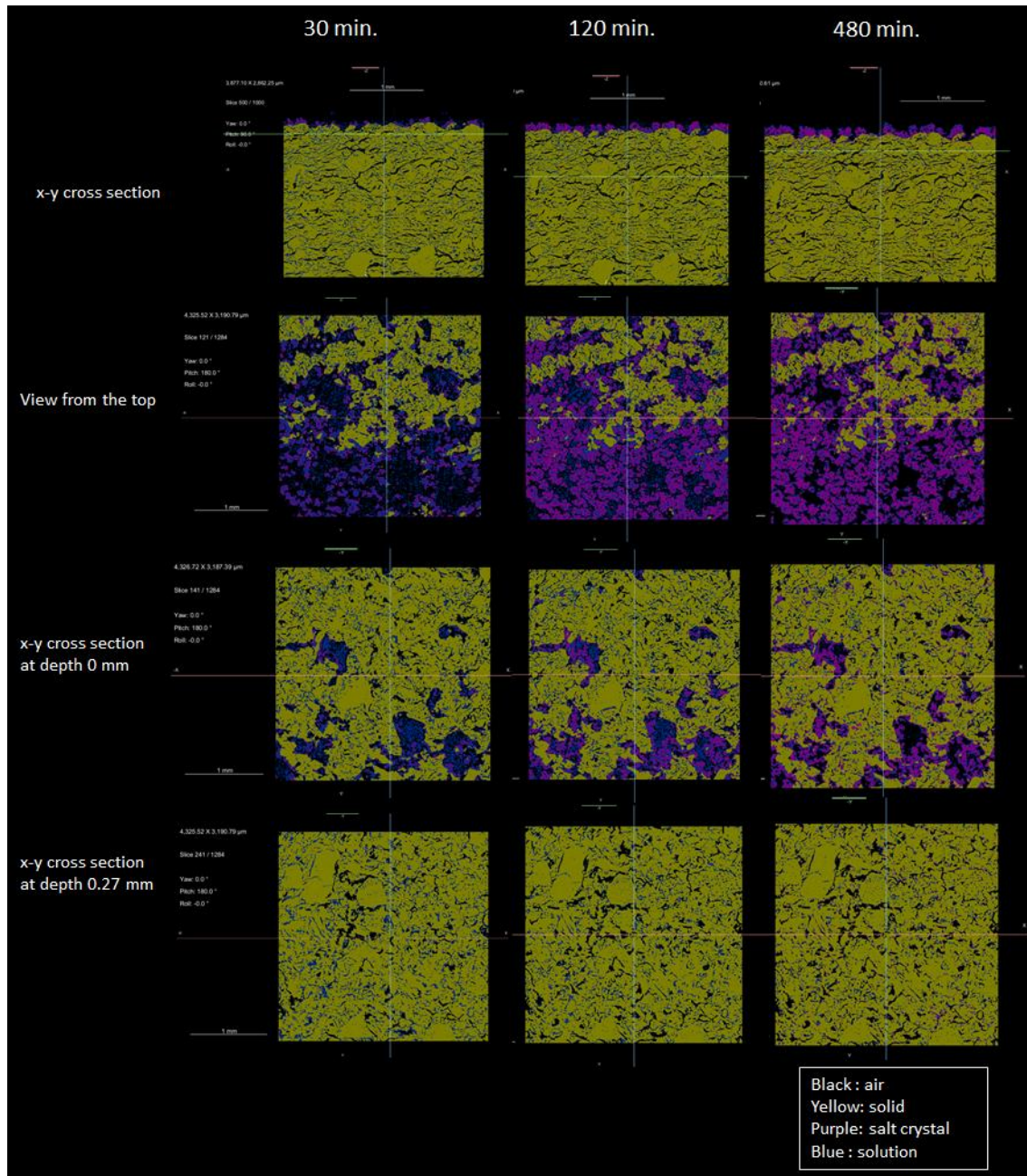


図 6.16 画像解析による物質の同定結果

6-5-3. Na_2SO_4 塩溶液を含ませたレンガにおける塩の析出性状の定量化

次に NaCl 塩の場合と同様の手順で Na_2SO_4 塩の析出性状について検討を行う。 Na_2SO_4 塩の留意点は複数種類の安定相を有することであり、このことが Na_2SO_4 塩での塩類風化メカニズム解明の困難さの要因となっている。図 6.17 の相図は硫酸ナトリウムの析出温湿度条件を示した図である。図から単純に判断すると CT 撮影時の環境条件 (26.5°C 、相対湿度は 33%) では無水塩である Thenardite (Na_2SO_4) が析出することが想定される。しかし

ながら、多孔質材料中における塩析出性状は周辺温湿度から想定されるものとは異なるふるまいをすることを Espinosa et al. ⁶⁻¹⁰⁾ によって指摘されている。以下でその内容を紹介する。

多孔質材料からの硫酸ナトリウム塩溶液蒸発過程における析出相を解明する目的で、21°C、30%rh の環境条件下で溶液の乾燥過程の析出塩の検証を行った。バルク溶液からの溶液を乾燥させた際(図 6.18-a) は周辺環境から想定される通り、無水塩である Thenardite (Na_2SO_4) が析出したのに対し、間隙からの水分蒸発を想定した実験(図 6.18-b) ではまず Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が析出し、その後ゆっくり水和水を失い(風解)Thenardite (Na_2SO_4) に相変化することが確認された。つまりたとえ雰囲気空気が Thenardite (Na_2SO_4) の析出条件だったとしても、間隙内では Thenardite (Na_2SO_4) と Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が共存するような状況が生まれることがあり、表層で Thenardite (Na_2SO_4) が析出していてもその奥で Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が析出する可能性が高いことを示している ⁶⁻¹⁰⁾。

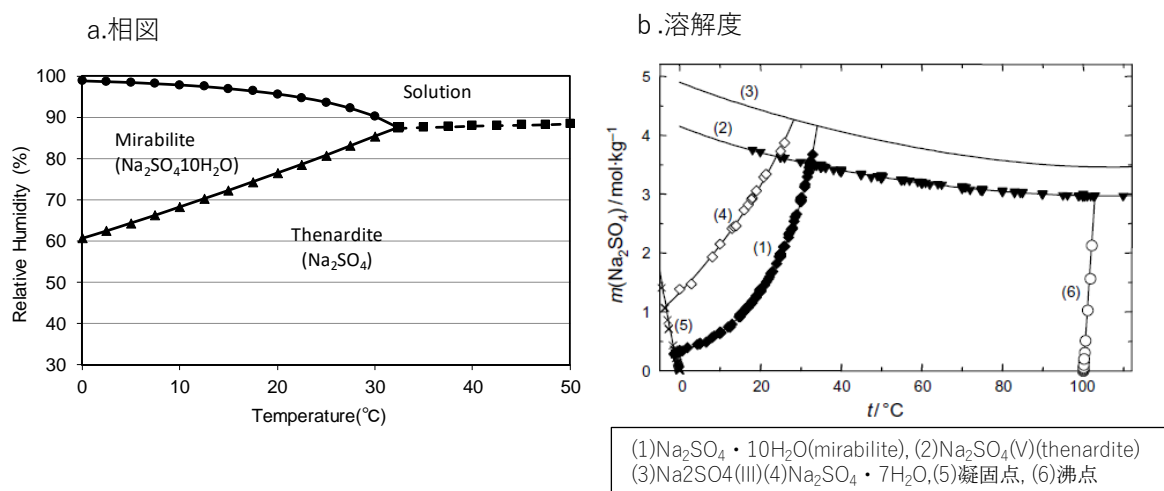


図 6.17 硫酸ナトリウム塩の相図と溶解度 ⁶⁻⁹⁾

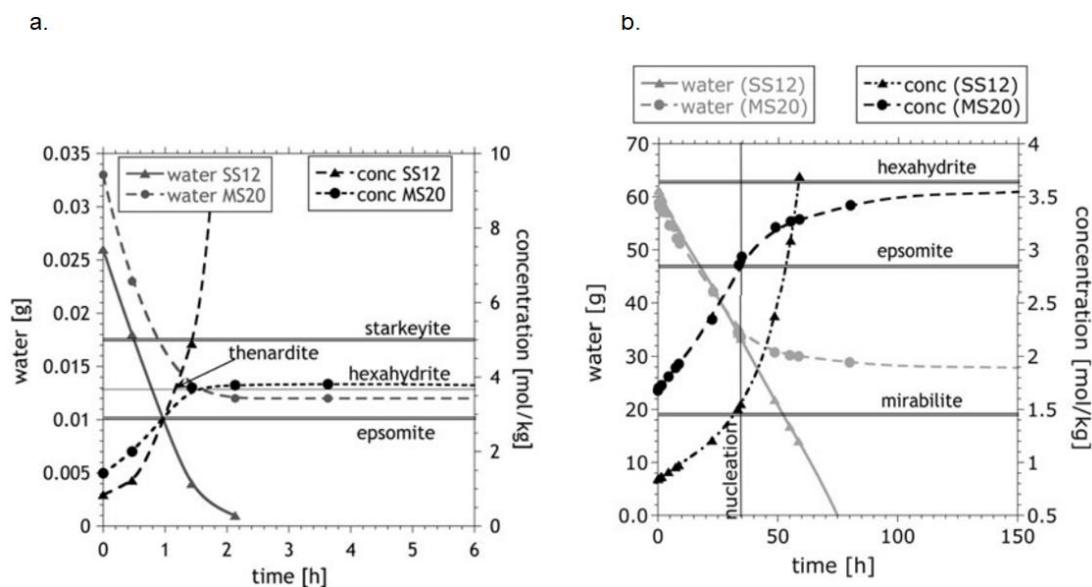


図 6.18 21°C、30%rh 環境下におけるバルク溶液 (a) とペトリ皿からの乾燥過程の塩析出性状 (Espinosa, 2012) ⁶⁻¹⁰⁾

本研究ではこの結果を踏まえ、多孔質材料中において特に塩析出の初期段階においては Thenardite (Na_2SO_4) と Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が共存して存在している可能性が高いことを前提に検討を行った。表 6.3 に示した硫酸ナトリウム塩の密度とモル体積をもとに、水分蒸発量から Thenardite (Na_2SO_4) のみが析出した場合と Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) のみが析出した場合の容積を求め、画像解析から同定した塩の量と比較する。図 6.19 にその結果を示す。黒いマーカーが画像解析から同定された塩の容積である。この結果を見ると、実験時は Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) がより多く析出していたと考えられる。ここで X 線 CT 画像から同定された図 6.4 のグレーバリューの析出塩の値を確認する。このグレーバリューは密度と対応づけて見ることが可能である。図より、NaCl の固体実質部に対する析出塩のグレーバリューは、 Na_2SO_4 の固体実質部に対する析出塩のグレーバリューより高く、NaCl の析出塩の密度の方が高くなっていると考えられる。表 6.3 に示した通り、NaCl の結晶である Halite の密度は 2.16 g/cm^3 、Thenardite (Na_2SO_4) の密度は 2.689 g/cm^3 であり、もし無水塩である Thenardite (Na_2SO_4) が析出している場合、グレーバリューはより高い値になるはずであるが、逆の結果になっている。この結果についても密度の低い $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (密度 1.466 g/cm^3) の影響を受けていると考えられ、実験中に Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が析出していたことを支持する結果になっている。

表 6.3 硫酸ナトリウム塩の密度・体積⁶⁻⁹⁾

	g/molar	g / cm ³	cm ³ /molar
Na ₂ SO ₄	142.04	2.689	53.11
Na ₂ SO ₄ · 7H ₂ O	268.14	-	-
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	322.19	1.466	219.8
NaCl	27.02	2.16	

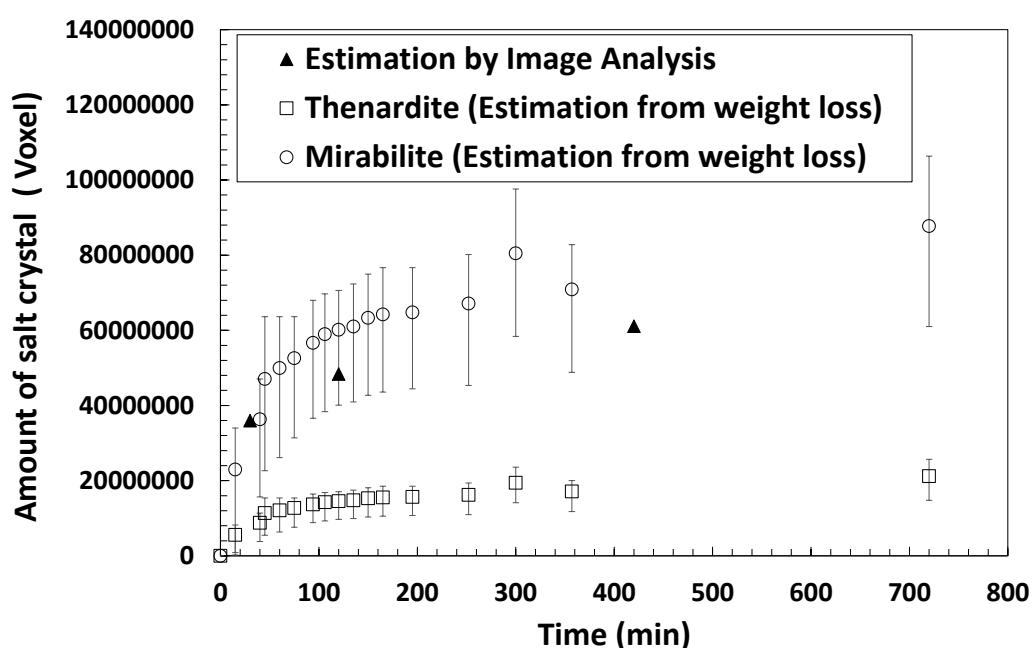


図 6.19 画像解析と重量測定から算定した塩の容積の比較（重量測定による算定値は、3つの試料の平均値、最小値と最大値）

図 6.20 に画像解析による材料表面近くでの析出塩の分布、図 6.21,22 に物質の同定結果を示す。図 6.21,22 の溶液の同定結果については、NaCl 同様に参照値である。図 6.20 より硫酸ナトリウム塩の場合、乾燥開始から 30 分の段階ですでに表面から 0.5 mm まで塩の析出が生じており、徐々にそれより内部で析出が進行する様子が確認される。図 6.21,22 を見ると、NaCl の場合と異なり、30 分の段階ですでに試験体の上面結晶と実質部が接触しており両者の間に NaCl の時には存在していた液膜が存在していない。また 420 分の段階においても材料表面近くの比較的大きな空隙中に溶液が存在することから、通常多孔質材料からの水分蒸発のように材料内での液水の材料表面までの流れが途切れて拡散支配領域 (diffusive regime) に移行したわけではなく、空隙内で結晶が析出したことにより、液水が移動できる領域が少なくなったために、材料内で蒸発し蒸気として排出されたものと考え

られる。 NaCl と Na_2SO_4 の空隙の詰まり方に違いがみられる要因としては、まず第一に NaCl の飽和相対湿度75%rh、硫酸ナトリウム塩は94%rhであることから、硫酸ナトリウムがより高湿な状態で析出し易く、さらに Na_2SO_4 の方がより小さな空隙（30%rhの環境条件では細孔半径が約 $1.0\mu\text{m}$ 以上の空隙で析出可能）で析出しやすいということが挙げられる。またMirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の結晶は、同モルの塩化ナトリウム塩と比べ約8倍の体積であるため、空隙を詰ませやすいものと考えられる。

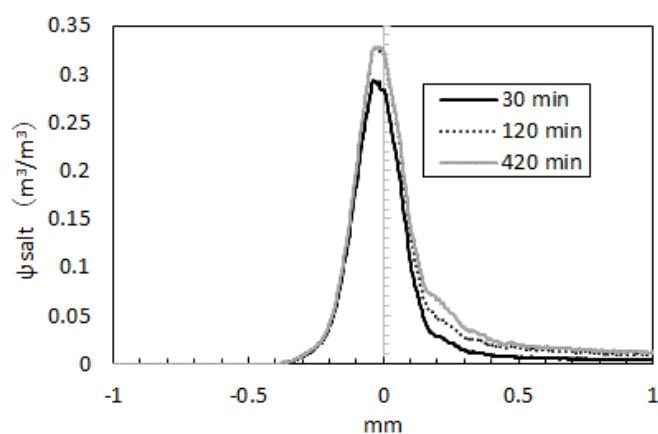


図 6.20 画像解析から求めた上部の表面近くでの析出塩の分布

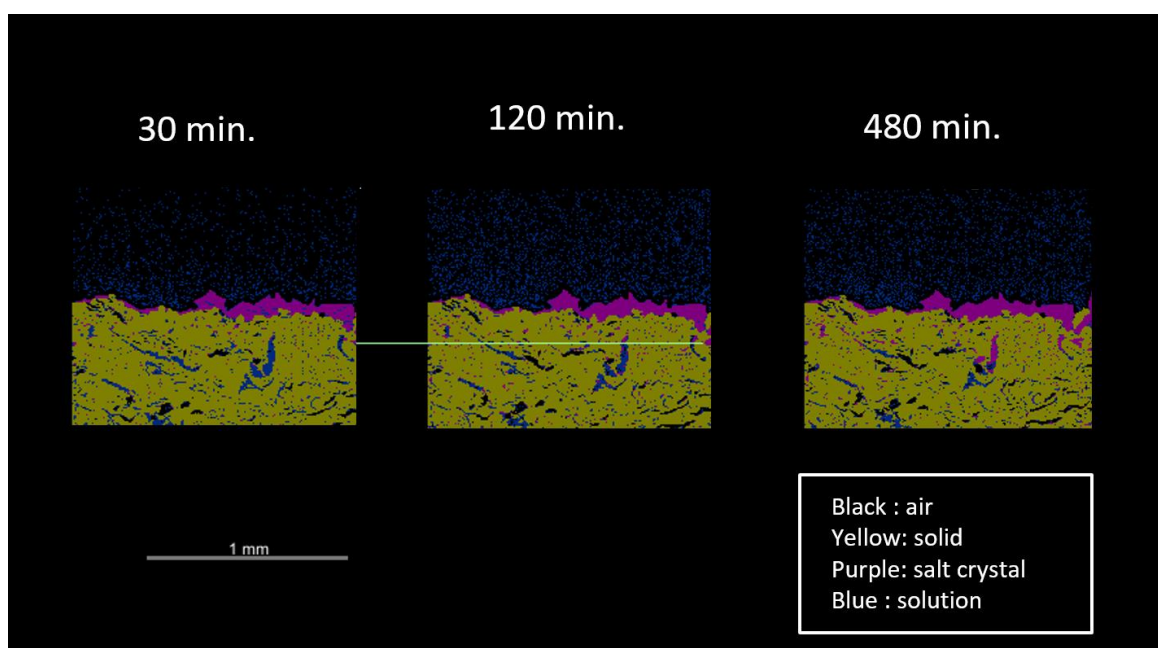


図 6.21 画像解析による物質の同定結果 (表面近傍の拡大)

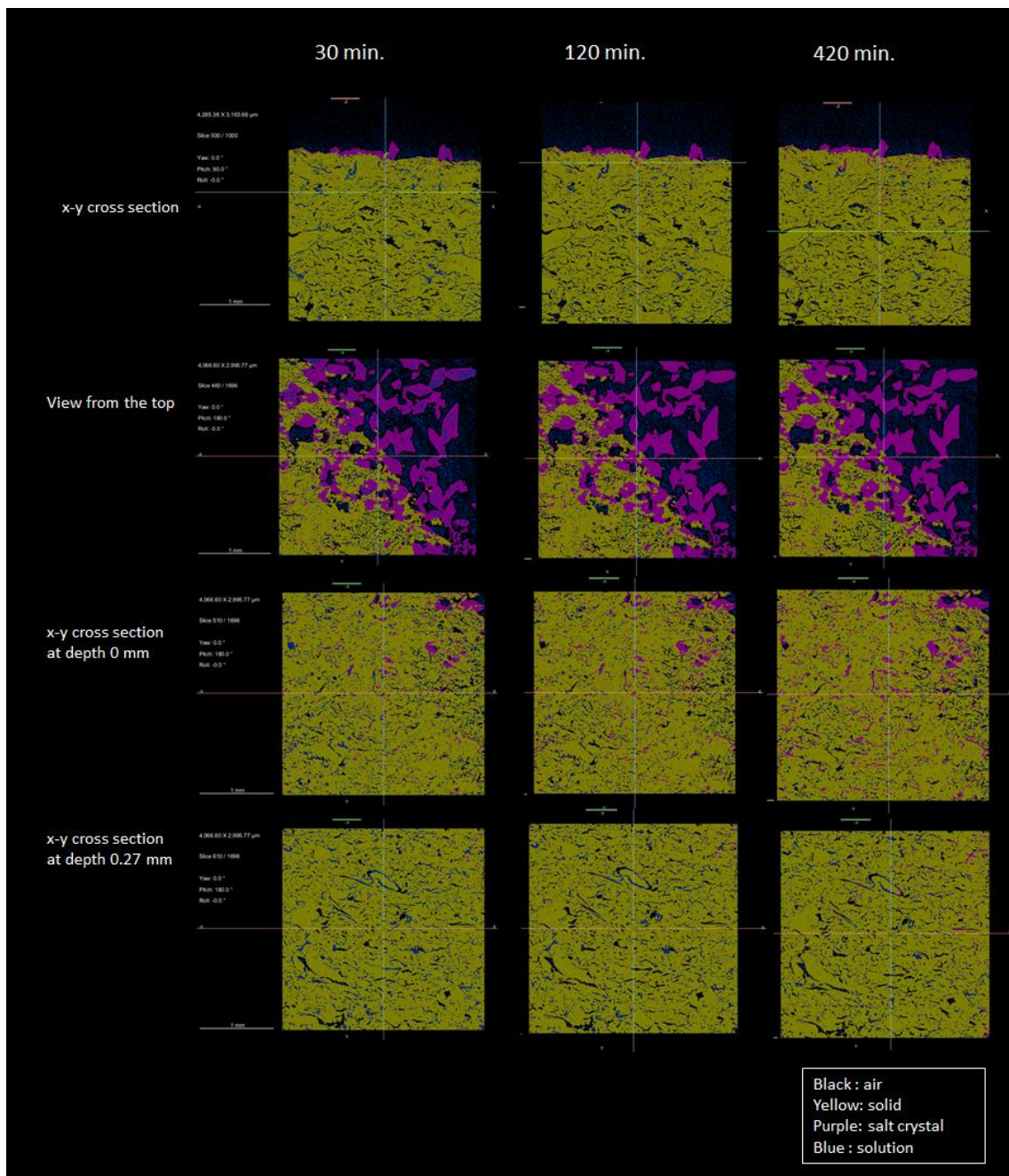


図 6.22 画像解析による物質の同定結果

6-6. 塩析出に伴う空隙構造の変化の定量化と溶液の拡散性に与える影響

6-5 節で示した、画像解析による析出塩の同定結果を利用し、塩の析出に伴う空隙構造の変化が溶液の移動物性に与える影響を検討する。塩の結晶は溶液の輸送に対しては実質部と同等のふるまいをすると考え、残りの空気、溶液からなる部分を物質が移動可能な領域

とみなして、空隙構造の解析を行った。3DMAの解析パッケージでは輸送現象に寄与しない孤立する空隙を除いた空隙率である有効空隙率 $[m^3/m^3]$ 、ポアとスロート半径の頻度分布、比表面積、屈曲度が算定可能である。これらのパラメータを用いて、飽和の透水係数を算定する。

6-6-1. 塩の析出量と有効空隙率の関係

対象レンガは高さ方向のスライスごとの空隙率の違いが大きいため(図6.11)、単純に容積含塩水率 $[m^3/m^3]$ を指標にして、塩析出量と空隙構造の変化を比べることが困難である。そこで本研究では、空隙の容積に対する塩の結晶の飽和度 S_{cr} を用いて、結晶生成量と物性の変化を評価する。ここで、空気、溶液、結晶の飽和度は式(6-3)で示され、一般に熱水分塩の同時移動と析出の連成解析では、式(6-4)の関係が成立することを前提に計算が行われている。

$$S_{air} = \frac{V_{air}}{V_{void}}, S_{sol} = \frac{V_{sol}}{V_{void}}, S_{cr} = \frac{V_{cr}}{V_{void}} \quad (6-3)$$

$$S_{air} + S_{sol} + S_{cr} = 1 \quad (6-4)$$

ここで、塩の析出によって孤立する空隙が存在しない場合は、塩析出後の塩の占有率と空隙率が以下の関係で示される。3DMAのパッケージでは孤立する空隙を除き、連結する空隙のみを有効空隙率 ψ_{eff} として計算可能である。塩の析出によって孤立する空隙が形成されていない場合は $\psi_{eff} = \psi_{air}$ になるはずである。

$$\psi_{air} = \psi_o(1 - S_{cr}) \quad (6-5)$$

図6.23と図6.24にそれぞれ、NaCl飽和塩溶液を含浸させた場合と、Na₂SO₄飽和塩溶液を含浸させた場合の塩の結晶の飽和度と有効空隙率と式(6-5)の関係から求めた空隙率の関係を示す。図6.23より塩化ナトリウム塩の飽和塩溶液を含ませた場合、表面から0.274-0.548mmの範囲を除き、表面から奥に行くほど塩の表面から少し下面において、一旦塩析出量が減少する傾向は、Daherら⁶⁻¹⁰⁾がNaClを対象にX線CTを用いて、塩の結晶分布を同定した際も確認されている。おそらく析出量が減少する位置は、前半の段階(Capillary regime)で塩析出が集中する箇所と、後半の段階(Diffusive regime)で塩析出が生じる箇所の遷移点であるものと推定される。また、有効空隙率と塩の飽和度から求めた空隙率に1:1の関係が確認されたことから、今回の検討では塩析出に伴う孤立する空隙は形成されなかったと考えられる。

図 6.24 より硫酸ナトリウム塩の飽和塩溶液を含ませた場合、0-0.274 mm に特に塩析出が集中していることが分かる。また有効空隙率と塩の飽和度から求めた空隙率を比較すると、0-0.174 mm の範囲では、1:1 の関係からずれる箇所も確認され、塩析出に伴い、物質移動に影響しない孤立する空隙が新たに形成されたと考えられる。

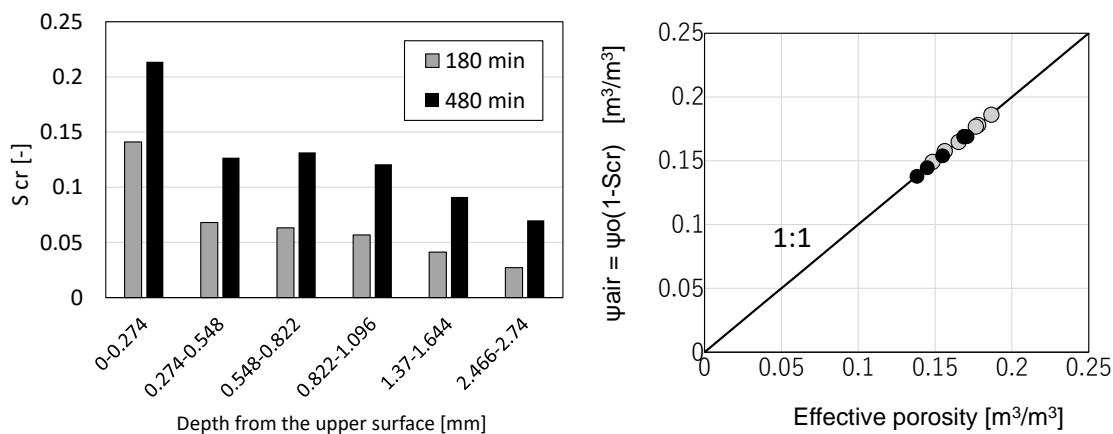


図 6.23 塩の占有率と有効空隙率の関係 (NaCl 飽和塩溶液)

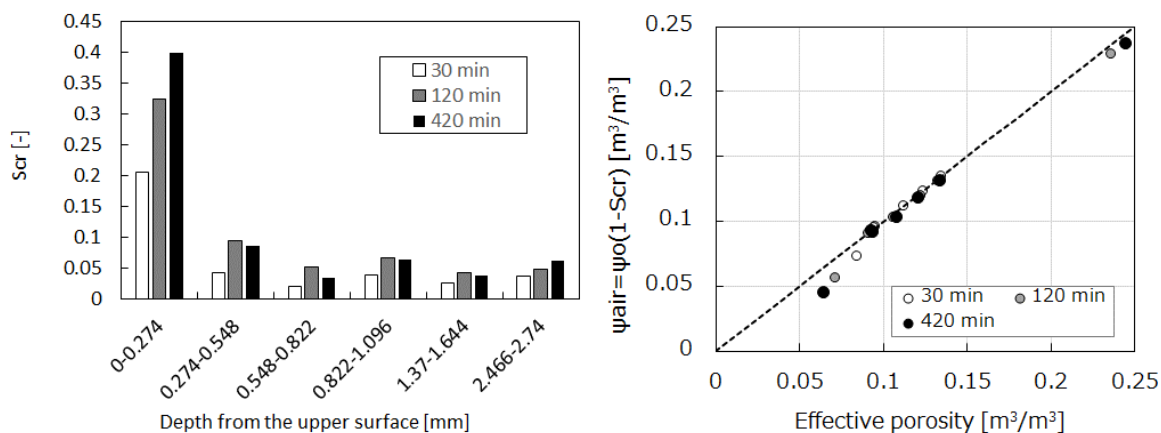


図 6.24 塩の占有率と有効空隙率の関係 (Na_2SO_4 飽和塩溶液)

6-6-2. 材料内部での塩の析出が透水係数に与える影響

本研究では式(6-3)に示す Kozeny-Carman 式から塩の析出量と飽和の透水係数の関係を整理する。Kozeny-Carman 式は、土壌や石材に対して妥当性が検証されていること^{6-13,14,15)}、第 2 章で示した通り、空隙構造と溶液の移動の関係を理論的に示したものであることから、ここでの検討に採用した。画像解析から得られた有効空隙率、比表面積の値から透水係数を計算した。

$$K_{sat} = \frac{\psi_{eff}^3}{k_o S_v^2 (1 - \psi_{eff})^2} \frac{\rho_{sol} g}{\eta_{sol}} \quad (6-3)$$

ここで、 ψ_{eff} [m³/m³]は有効空隙率、 S_v [cm⁻¹]は比表面積、 ρ_{sol} [g/cm³]は溶液の密度、 η_{sol} [g/(cm・s)]は溶液の粘性、 g [cm s⁻²]は重力加速度を表す。 k_o は Kozeny 定数であり、空隙の形状によって変化する^{6-4,12,13,14})。図 6.11 に示した通り、レンガの空隙は細長い形状をしているため、 $k_o = 1.5$ を採用し、飽和の透水係数を算定した。

乾燥状態のレンガの 3 次元画像を対象に、細線分化処理により求めた空隙に関するパラメータを Kozeny-Carman の式に代入したところ、飽和の透水係数は $1.5 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ [cm/s] となった。一方、第 3 章で示した吸水実験から求めた飽和の透水係数 [cm/s] は、 $8.24 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ [cm/s] であり (表 3.6 参照)、オーダーとしては画像解析から求めた透水係数と吸水実験から求めた透水係数に概ねの一致が見られた。

ここでの検討は、塩析出が溶液の移動にあたる影響を評価することが目的であることから、乾燥状態と塩析出後の透水係数の比較により、材料内での塩析出量と透水係数の関係性を評価する。塩析出に伴う、拡散係数の変化は式 (6-4) で示す。ここで、Kozeny-Carman 式のうち、空隙構造に関する係数として、比表面積 S_v と有効空隙率 ψ_{eff} に関する係数を式 (6-5) に示す。

$$K_{sat,cr}/K_{sat,o} = \frac{\psi_{eff,cr}^3}{S_{v,cr}^2 (1 - \psi_{eff,cr})^2} \cdot \frac{S_{v,o}^2 (1 - \psi_{eff,o})^2}{\psi_{eff,cr}^3} \cdot \frac{\rho_{sol} \eta_w}{\eta_{sol} \rho_w} \quad (6-4)$$

$$F1(S_v) = \frac{1}{S_{v,cr}^2} \frac{S_{v,o}^2}{1}, \quad F2(\psi_{eff}) = \frac{\psi_{eff,cr}^3}{(1 - \psi_{eff,cr})^2} \cdot \frac{(1 - \psi_{eff,o})^2}{\psi_{eff,cr}^3} \quad (6-5)$$

図 6.25 は、塩分の析出に伴う飽和透水係数の低下の度合いを示している。塩化ナトリウム飽和塩溶液を含ませた場合 (a) も硫酸ナトリウム飽和塩溶液を含ませた場合 (b) も塩の飽和度に対して、ほぼ線形に透水係数が低下することが分かる。塩化ナトリウム飽和塩溶液を含ませた場合に関しては、表面近傍がやや低めの値となっている。

図 6.26 は NaCl が析出した際の塩析出量と空隙構造に関連する係数の変化を示す。有効空隙率に関する係数が線形に減少するのに対して、比表面積の変化は表面近くの 0-0.274 mm を除き析出量が増えるほど比表面積が小さくなるため係数 $F1(S_v)$ が増加している。材料表面から 0-0.274 mm は表面での比表面積の変化が特異的であるのは、2 つの乾燥過程における塩の析出性状の違いがこの要因になっているものと考えられる。

図 6.16 に示した通り乾燥の初期段階には大きな空隙から先行してカリフラワー上の結晶が生成され、生成された結晶によって析出前と比較し比表面積が大きくなる。一方蒸発の後半段階には、液水の連結性が消失したあとに周辺の蒸気の流入にともない材料内部で吸着水が蒸発することにより析出が生じる。後半の段階で水分が残っている空隙は比較的小さな空隙であることから、ここでの塩析出は逆に空隙の詰まりを発生させ比表面積を小さくするものと考えられる。材料表面から 0-0.274 mm は 180 分の段階ではエフロレッセンスの影響をより強く受けるため比表面積が増加し他の深さと比べ $F1(S_v)$ が小さくなり、その後 480 分までの間には後半の蒸発過程の影響により小さな空隙で析出が進むため比表面積が 180 分の段階より小さくなり、 $F1(S_v)$ も 180 分より大きくなったものと考えられる。

図 6.27 は Na_2SO_4 が析出した際の塩析出量と空隙構造に関連する係数の変化を示す。 Na_2SO_4 の場合は塩化ナトリウムの場合と異なり、塩の析出に伴い単純に比表面積と有効空隙率の低下が生じており、有効空隙率の減少の影響により飽和の透水係数が小さくなった。

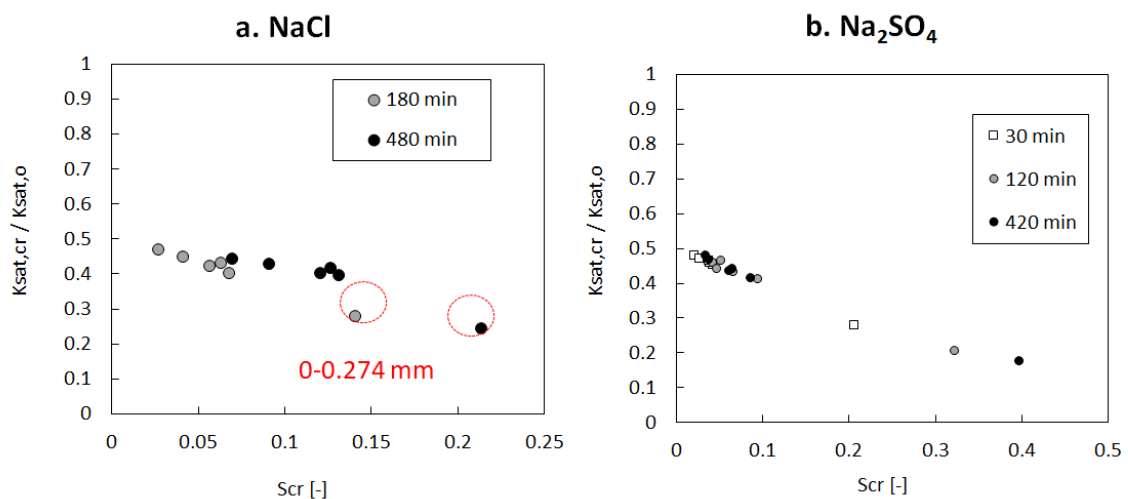


図 6.25 塩の析出量と透水係数の減少度

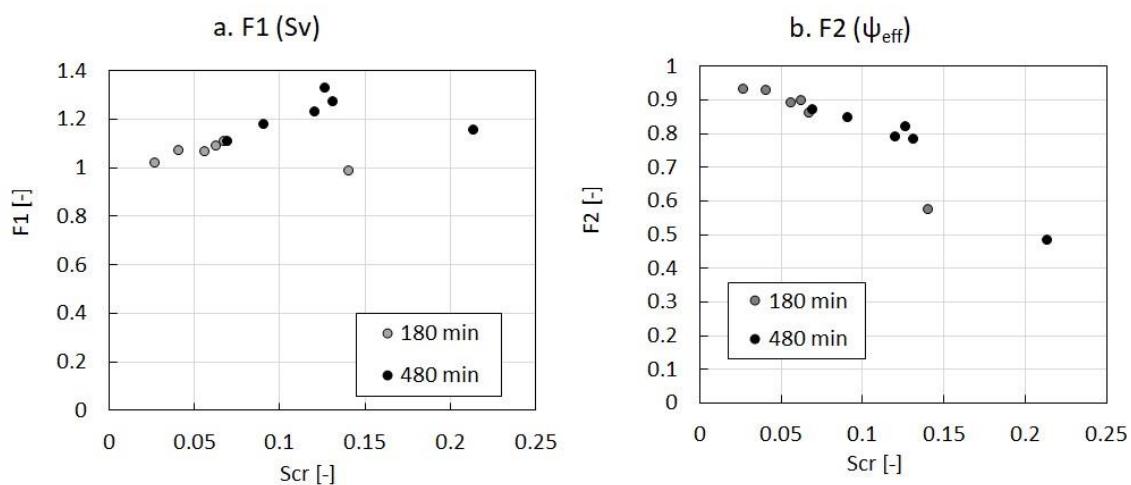


図 6.26 $NaCl$ が析出した際の空隙構造に関連する係数の変化

(a. 比表面積の影響、b. 有効空隙率の影響)

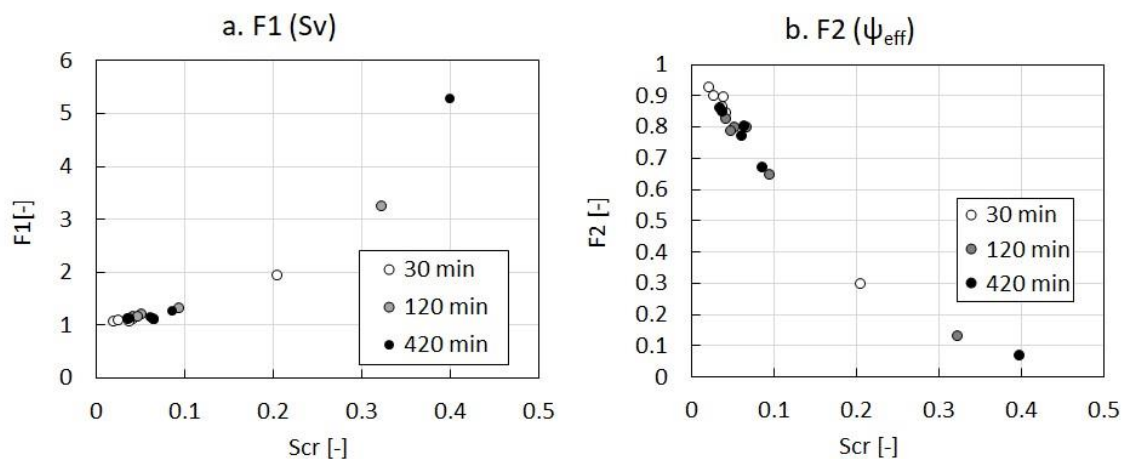


図 6.27 Na_2SO_4 の析出が際の空隙構造に関連する係数の変化

(a. 比表面積の影響、b. 有効空隙率の影響)

6-7. まとめ

第 6 章では塩の析出に伴う細孔構造の変化が焼成レンガの物質輸送特性に及ぼす影響を明らかにするため、塩化ナトリウムと硫酸ナトリウム塩溶液を含ませた煉瓦の乾燥実験を行った。実験は蒸発仮定における塩析出および蒸気圧降下に伴う蒸発速度の変化を把握することを目的とした重量測定と、乾燥過程の結晶の生成の動的な挙動把握することを目的とした放射光 X 線 CT による 3 次元画像撮影の 2 つの方法からなる。

塩を含む場合、塩の含有量が増えるほど蒸発速度が遅くなることが確認された。また塩化

ナトリウムの飽和塩溶液を含ませた試料に関して、3次元画像の画像解析により同定した析出塩の量と水分蒸発量から算定した塩析出量に概ねの一致が見られたことから画像解析により多孔質材料中での塩析出を定量的に評価可能であることを確認した。またこの解析手法は硫酸ナトリウム塩のような複数の相を有する塩に対しても有効であり、今回の検討ケースでは水和塩であるミラビライトの析出量が多いことが示された。

2種類の塩類では析出性状が大きく異なり、塩化ナトリウムが蒸発の理論に従い、乾燥の初期段階には材料表面、乾燥の後半段階の蒸気拡散支配領域では材料内部で塩析出することが示された。一方、硫酸ナトリウム塩では初期の結晶生成の時点で表面近くの空隙が詰まってしまうため、それ以降は材料表面に液水が移動できず材料内部でゆるやかに析出が進行する様子が確認された。

さらに画像解析によって得られた塩析出後の画像と塩析出が生じていない乾燥状態のレンガの画像に対して、結晶と実質部と同等と見なして3次元細線分化処理を行い空隙構造に関するパラメータを計算し、それをKozeny-Carman式に代入することで塩の析出量と飽和の透水係数の変化の関係について検討を行った。塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム塩の場合のどちらの塩の析出によって概ね線形的に飽和の透水係数が減少することが確認された。ただし、NaClに関しては、蒸発の前半の過程と後半の過程で塩析出が生じやすい空隙の特徴が異なることから、蒸発の過程によって析出が溶液輸送に与える影響が異なる可能性があることが確認された。

今後は不飽和を含めた水分拡散性状や、水蒸気拡散性状の理解も必要である。また蒸発過程に伴う塩析出過程の理論的解析の必要性と考えられる。

参考文献

- 6-1) Scherer, G. W., Theory of Drying, Journal of American Ceramic Society, 73, [1] 3-14 (1990)
- 6-2) Shokri N., Or D., What determines drying rates at the onset of diffusion controlled stage -2 evaporation from porous media ?, Water resources research, Vol. 47, W09513, 5, doi:10.1029/2008WR007185, 2009
- 6-3) Desarnaud, J., Derluyn, H., Molari, L., de Miranda, S., Cnudde, V., & Shahidzadeh, N. (2015). Drying of salt contaminated porous media: effect of primary and secondary nucleation. Journal of Applied Physics, 118(11), 114901.
- 6-4) Hamamoto S. et al. 2016 Pore network structure linked by X-ray CT to particle characteristics and transport parameters, Soils and Foundations, 54(4), 676-69
- 6-5) Takahashi M. et al. 2007. Microstructure in Kimachi sandstone obtained with mercury intrusion porosimetry and m focus X ray CT structure analysis. Journal of the Japan Society of Engineering Geology, 52, 184-191

- 6-6) 高橋学、加藤昌治、漆松雪彦、朴赫、多孔質媒体の3次元空隙幾何情報の抽出とベレ
ア砂岩の静水圧依存性への適用、応用地質, 第50巻, 第5号, 280 - 288p, 2009
- 6-7) Lindquist W. B. et al. 1996. Medial axis analysis of void structure in three dimensional tomographic
images of porous media, *Journal of Geophysical Research*, 101, 8297-8310
- 6-8) Eloukabi, H., et al.: Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of
porous media: the crusty-patchy efflorescence transition. *Int. J. Heat Mass Transf.* 56(1-
2), 80-93 (2013)
- 6-9) Michael Steiger, Sönke Asmussen: Crystallization of sodium sulfate phases in porous
materials: The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and the generation of stress, *Geochimica et
Cosmochimica Acta* 72 (2008) 4291-4306
- 6-10) Rosa M. Espinosa-Marzal, George W. Scherer, Impact of in-pore salt crystallization on
transport properties, *Environ Earth Sci*, 2012, DOI 10.1007/s12665-012-2087-z
- 6-11) Ibrahim Daher, Salt Transport Experiments in Fractured Media, Ph.D thesis of Imperial College
London November, 2016
- 6-12) Todorovic J. et al. 2018. The impact of salt pore clogging on the hygric properties of
bricks, *Construction and Building Materials*, 164,850-863
- 6-13) Happel J, Brenner H (1983) *Low Reynolds number hydrodynamics*. Springer,
Netherlands
- 6-14) 高橋悟、白井清恒、土壌の比表面積と透水の関係について、*農業土木学会論文集*第131
号、1987
- 6-15) 宇野尚雄、杉井俊夫、神谷浩二、比表面積測定に基づく土粒子物性と透気性・透水性の
考察, *土木学会論文集*, No. 469/III 23, pp. 25~34, 1993. 6

図表出典

- [6-1] SPring-8 | 兵庫県・西播磨ツーリズム・観光ガイド | 西播磨遊記
(nishiharima.jp), 20211216

第7章 第2部の総括

7-1. 第2部のまとめ

塩析出による劣化対策における壁体乾燥過程において重要となる多孔質材料中の塩溶液の移動の定量的な予測を目的として、組積造建築の主な構成材料である焼成レンガを対象に、塩溶液の物理的特性、表面電荷、塩の析出が与える影響を明らかにすることを目的に検討を行った。

ここでは組積造建築において問題になることが多い、塩化ナトリウム (NaCl) と硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) を対象に検討を行った。

以下に各章で得られた結果を以下にまとめる。

第1章「序論」では、塩類風化の予測モデルの開発にかかる動向と多孔質材料中の塩が溶液の移動に与える影響について検討した先行研究を整理し、多孔質材料中の塩溶液の輸送の定量的な予測における課題を示した。

第2章「熱水分塩同時移動と析出・溶解過程の連成の解析に関する基礎理論と溶液の移動に影響を与える因子」では、熱水分塩の同時移動と析出溶解の連成解析の基礎理論を示し、計算を行う上で必要な物性条件について整理した。塩類風化の予測においては、塩濃度が溶液の移動性状と塩析出の支配的要因になることから、塩濃度を精緻に再現することが重要である。

また材料中の溶液の流れの理論を示し、溶液移動に影響を及ぼす因子として空隙構造や溶液の物理的特性が与える影響を整理した。空隙の分岐や収斂といった幾何学形状に関わる要素で考慮できていないものがあるものの、毛管中の溶液の流れの理論から導出された Kozeny-Carman 式で有効空隙率、比表面積、屈曲度、細孔半径といった空隙構造に関するパラメータと溶液の物理的特性の影響を考慮した検討が可能であると考え、この式を用いて第6章において塩の析出に伴う空隙構造の変化が溶液の輸送性状に与える影響を評価することにした。

さらに表面電荷が存在する場合の材料表面近傍の電解質溶液中のイオン分布の支配則を示した。吸水過程のイオンの吸着が確認された先行研究の実験結果を元に純水と NaCl 塩溶液の拡散係数と同一とした結果、溶液の表面張力と粘性といった物理的特性で想定されるより吸水速度が低下した。この結果から、表面電荷を有する場合、それが多孔質材料中での移流に影響を及ぼす可能性があることが確認された。

第3章「焼成レンガの空隙構造と水分移動物性」では第2部の次章以降の実験で用いる、レンガの空隙構造および水分移動に関する基礎物性値を示した。実験に用いるレンガの特徴は以下の通りである。

- 1) 2種類のレンガは細孔径分布に大きな差異はなく、主に μm オーダーの空隙を多く有することから、毛管力による水分移動が発生しやすい材料であることを確認した。
- 2) また同一試料から切り出した試験体の吸水実験の結果から、対象とする焼成レンガは不均質性が高く、中央部の方が端部より水分拡散係数が小さいことが確認された。この結果を踏まえて、以下の第4章の吸水実験では同一試料を用いて純水と塩溶液の吸水実験を行うことにした。

第4章「塩溶液の吸水実験による純水と液水の拡散係数の測定」では、吸水実験を行い、純水吸水時と塩溶液吸水時の溶液の移動特性の変化を比較した。吸水実験は、吸収された水分の総量の経時変化を測定する重量測定による方法と、材料中の含水率の分布を経時変化を測定できるガンマ線減衰法の2つの方法で実施した。前者からは毛管吸収係数、後者からは毛管吸収係数と溶液の拡散係数を求めた。

- 1) 上記の2つの方法から得られた毛管吸収係数は概ね近い値となったことから、ガンマ線減衰法で材料内の含塩水率に関して妥当な値を得られることを確認した。
- 2) 塩の濃度や種類に関わらず、すべての実験条件において、毛管吸収係数と溶液の拡散係数は表面張力、密度、粘度係数といったバルク溶液の物理的特性から推定される値よりも小さくなった。本研究で用いる焼成レンガを対象に、溶液の物理的特性の変化のみを考慮して、塩溶液の移動を計算すると、実際よりも水やイオンの移動を過大評価する可能性が高い。

第5章「電気粘性効果が移流の拡散性に及ぼす影響の検証」では、材料の表面電荷が塩溶液の輸送に及ぼす影響を検討した。

まず対象とするレンガの表面電荷とイオンの吸着特性の確認を行い以下の結果を得た。

- 1) レーザー・ドップラー法によるゼータ電位の測定により、実験に用いた2種類の国産焼成レンガは -30.5 から $-25.6[\text{mV}]$ の負の電荷を有することを確認した。この値は、粘土鉱物のゼータ電位と同定度である。
- 2) IC分析により、塩化ナトリウム (NaCl) もしくは硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を含ませたレンガの粉体からは、純水を含ませたものより、多量のCaイオン、Kイオンが確認され、Naイオンとこれらのイオンが交換された可能性が高い。

また見掛けの粘性上昇に関する理論式から、第4章の吸水実験時に想定される電気粘性効果による見かけの粘性係数を計算した。電気粘性効果による見かけの粘性係数は、材料のゼータ電位、塩溶液の濃度、細孔半径に強く依存し、第4章の実験に用いた塩の種類と濃度、第3章で示した細孔径分布、ゼータ電位の測定結果を計算に考慮した。

3) 電気粘性効果による見かけの粘性係数は、第4章で用いた塩溶液ではサブミクロン領域の細孔 ($0.1\sim 1\mu\text{m}$) で極大値をとる。また、第4章の実験結果との比較から、電気粘性効果による見かけの粘性係数の理論式により、実験結果で観察された塩化ナトリウム塩溶液の吸水速度の低下を概ね説明できることを確認した。

4) 以上の結果から、対象レンガの溶液の拡散係数の測定値がバルク溶液の物理的特性から想定されるものより低下した理由は、使用したレンガが表面電荷を有するために、レンガの特にサブミクロン領域の細孔で、電気粘性効果により見かけの粘性係数が上昇したことが要因であると結論づけた。

第6章「乾燥過程の塩析出による空隙構造変化の定量化と飽和の透水係数の算定」では、塩の析出に伴う細孔構造の変化が焼成レンガの物質輸送特性に及ぼす影響を明らかにするため、塩化ナトリウムと硫酸ナトリウム塩溶液を含ませたレンガの乾燥実験を行った。実験は、蒸発仮定における塩析出および蒸気圧降下に伴う蒸発速度の変化を把握することを目的とした重量測定と、乾燥過程の結晶の生成の動的な挙動を把握することを目的とした放射光 X 線 CT による 3 次元画像撮影の 2 つの方法を用いて行われ、両方の実験結果を元に検討を行った。

まず、画像解析による塩の析出量の同定に関して、以下の知見を得た。

1) 材料実質部と塩の結晶の輝度値の重なりが大きかったため、乾燥時の 3 次元画像を実質部と空隙で 2 値化し空隙の位置を特定することで、乾燥過程のある時間の 3 次元画像の解析対象を空隙構造のみに限定することを行った。塩化ナトリウムの飽和塩溶液を含ませた試料に関して、3 次元画像の画像解析により同定した析出量と水分蒸発量から算定した塩析出量に概ねの一致が見られたことから、本研究で実施した画像解析手法により、多孔質材料中での塩析出量を精度よく求めることが可能であることが確認された。

2) 硫酸ナトリウム塩に関しても、同様の手順で、塩の結晶の輝度値から析出した塩の容積を求めた。水分蒸発量から求めた塩の析出量との比較から、非水和塩であるテナルダイトより水和塩であるミラビライトの析出量が多いことが示された。多孔質材料内で析出する塩の相は、周辺の温湿度環境から想定されるものと異なることが示唆された。CT の画像解析は、こうした複数種類の安定相を有する塩の結晶相の同定にも有効であることが新たな知見として得られた。

次に、画像解析による塩の同定結果から、2 種類の塩の析出性状について以下の知見が得られた。

3) 2 種類の塩類では析出性状が大きく異なり、塩化ナトリウムが蒸発の理論に従い、乾燥の初期段階には材料表面、乾燥の後半段階の蒸気拡散支配領域では材料内部で塩析出する

ことが確認された。一方、硫酸ナトリウム塩では初期の結晶生成の時点で表面近くの空隙が詰まってしまうため、一旦塩が析出すると材料表面に液水が移動できず材料内部でゆるやかに析出が進行する様子が確認された。

画像解析によって得られた塩析出後の画像と塩析出が生じていない乾燥状態のレンガの画像に対して、結晶と実質部と同等と見なして3次元細線分化処理を行い空隙構造に関するパラメータを計算し、それをKozeny-Carman式に代入することで塩の析出量と飽和の透水係数の関係を整理した。

- 4) 塩化ナトリウム塩、硫酸ナトリウム塩のどちらも塩の析出量に対して概ね線形的に飽和の透水係数が減少することが確認された。
- 5) 塩化ナトリウムに関しては、蒸発の前半の過程と後半の過程で塩析出が生じやすい空隙の特徴が異なることから、蒸発の過程によって析出が溶液移動に与える影響が異なる可能性があることが確認された。

7-2. 今後の研究課題

本研究により、表面電荷を有するレンガにおいては塩溶液の移動速度が著しく低下することが示された。このことから、表面電荷を有する材料中における物質の輸送を精緻に予測するには、表面電荷に伴う影響を適切に考慮することが必要であると考えられる。現在の電気粘性効果に伴う見かけの粘性上昇に関する研究は、単一の平行平板や円管を対象にすることが多く、複雑なものであっても精たくびれを有する単一の円管や交差のない円管の束を対象としたものに限られる。レンガのような複雑な細孔構造を持つ多孔質材料に、電気粘性効果の影響を理論的に定量化していくには、以下に示す研究的な課題が挙げられる。

電気粘性効果による見かけ上の粘性係数の上昇は、ここで示した理論から明らかな様に電解質溶液の濃度と細孔半径の数値パラメータの関数に依存しており、多孔質材料中では電気粘性効果は局所的に強く作用するものと考えられる。また、塩濃度によって電気粘性効果が強く発現する細孔径が変化する。これらの影響を理論的に検討するにはネットワークモデルのように細孔径分布や空隙のネットワーク構造が考慮可能なモデルの利用が有効であると考えられる。また、表面に吸着しているイオン種やその量によってゼータ電位が変化することも課題であり、複数種の塩が混在している実現場を想定するとこれらの平衡関係も明らかにすることも課題といえよう。

本研究で実施した画像解析の手順により、多孔質材料中での塩析出の動的な挙動を解明し、材料内での塩析出が空隙構造に与える影響を定量的に示すことが可能になった。ここではKozeny-Carman式から材料内での塩の析出が飽和の透水係数に与える影響を示したが、不飽和の領域を含む透水係数については検討できていない。材料表面での塩析出が、熱湿気伝達や輸送に与える影響を解明するには、水分拡散性状に加え、水蒸気拡散性状の考慮も必

要である。そのためには、乾燥過程の熱水分と塩の同時輸送と塩析出に関する理論的解析による検討が必要であると考えられる。。

第2部 記号一覧

ψ	電位	mV	f	イオンの摩擦係数	
ρ_e	電荷密度	C/m ³	c	塩濃度	mole/kg
ε	比誘電率	—	Ee	静電エネルギー	J
ε_0	真空の誘電率	F/m	J_l	液相水分流	kg/m ² s
ζ	ゼータ電位	mV	J_v	気相水分流	kg/m ² s
p	圧力	N/m ²	Vc	塩の結晶のモル体積	m ³ /mole
σ	せん断応力	N/m ²	D_i^l	イオンの濃度勾配の拡散係数	m ² /s
η	粘性	Pa·s	C_p	熱容量	J/(kg K)
u	流速	m/s	L	相変化熱	J/kg
k_w	固有透過度	cm/s	$q_{e,c}$	顕熱流	J/(m ² s)
K_w	水分伝導率	m ² /s	$q_{e,a}$	潜熱流	J/(m ² s)
D_w	水分拡散係数	m ² /s	λ	熱伝導率	W/(m K)
s_v	比表面積	1/m	A_{cap}	毛管吸収係数	kg/(m ² s ^{0.5})
L_e	管の長さ	cm	U_E	電気泳動移動度	[m ² /sV]
d_e	管の直径	cm	f	イオンの摩擦係数	kg/s
A	断面積	cm ²	X	電場	N/C
V	容積	cm ³			
Φ	空隙率	m ³ /m ³			
τ	屈曲度	—			
γ	表面張力	N/m			
μ	化学ポテンシャル	J/mol			
κ	デバイ長の逆数	1/m			
T	温度	K			
Z	イオンの原子価	—			
X	電場	N/C			
I	電流	A			

添え字
w 純水
sol 溶液
cr 結晶
air 空気

定数

k_B	ボルツマン定数	1.38066×10^{-23}	J/K
e	単位電荷	1.60218×10^{-19}	C
Na	アボガドロ定数	6.02214×10^{23}	1/mol
R	気体定数	8.31451	J / K m o l
ϵ_0			

論文・学術講演発表・研究資金 一覧

A. 研究論文 学術雑誌

1. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、ハギア・ソフィア大聖堂の壁体の雨水の浸透が壁画の劣化に与える影響、日本建築学会環境系論文集、2015年 80 巻 716 号 p. 1001-1011、<https://doi.org/10.3130/aije.80.1001>
2. Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Takeshi Ishizaki, Masaru Abuku, Juni Sasaki, Influence of wall composition on moisture related degradation of the wall surfaces in Hagia Sophia, Istanbul, Journal of Building Physics, 2021, <https://doi.org/10.1177/1744259121996017>

B. 国内紀要（査読あり）

1. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、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－、保存科学 60 号、89-102、2020

C. 国際会議 学術講演

1. Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Takeshi Ishizaki, Masaru Abuku, Juni Sasaki, "Influence of the infiltrated rainwater on the degradation of the inner wall in Hagia Sophia, Istanbul", 6th International Building Physics Conference, Torin, Italy, June, 2015
2. Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Takeshi Ishizaki, Masaru Abuku, Juni Sasaki, "Influence of water evaporation on the degradation of the inner wall in Hagia Sophia, Istanbul", 13th international congress on the deterioration and conservation of stone, Glasgow, Scotland, September, 2016
3. Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Takeshi Ishizaki, Masaru Abuku, Juni Sasaki, "Degradation of the wall paintings of Hagia Sophia in Istanbul", Central European Symposium of Building Physics, Dresden, Germany, September, 2016
4. Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Takeshi Ishizaki, Masaru Abuku, Juni Sasaki, "Rainwater absorption and evaporation compared to degradation of wall paintings of Hagia Sophia, Istanbul" 4th International conference on the Architectural Interaction through the Silk Road, Hyogo, Japan, July, 2016

5. Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Takeshi Ishizaki, Masaru Abuku, Juni Sasaki, Environmental Research on Conservation Conditions of the Hagia Sophia Part 2: Numerical Analyses of Heat and Moisture Transfer to Study Deterioration of Outer Walls , International Hagia Sophia Symposium: Architecture and Preservation , September 2020
- 6 . Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Masaru Abuku, Hannelore Derluyn, Preliminary investigation of change of pore structure due to salt precipitation during evaporation in brick with X-ray computed tomography, Monument Future: Decay and Conservation of Stone 455-460 2020
7. Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Masaru Abuku, Hannelore Derluyn, EVALUATION OF CHANGE IN PORE NETWORK STRUCTURE CAUSED BY HALITE CRYSTALLISATION, Proceedings of SWBSS 2021 , 173 – 182

D. 国内学会 学術講演

1. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、日高健一郎、ハギア・ソフィア大聖堂の壁画保存に関する研究：(その 3) 内壁の仕上げ材が外壁および壁画の劣化に与える影響の検討、日本建築学会近畿支部研究報告集. 環境系, 54, 273-276, 2014-05
2. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、日高健一郎、ハギア・ソフィア大聖堂の壁画保存に関する研究 (その 3)内壁の仕上げ材が外壁および壁画の劣化に与える影響の検討、学術講演梗概集 DVD, 303-304, 2014-09
3. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、ハギア・ソフィア大聖堂の壁画保存に関する研究 (その 4) 観光客からの熱水分発生が内壁表面における水分蒸発に及ぼす影響に関する検討、日本建築学会近畿支部研究報告集. 環境系、55、253-256、2015-06
4. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、ハギア・ソフィア大聖堂の壁画保存に関する研究：(その 4) 観光客からの熱水分発生が内表面における水分蒸発にもたらす影響の検討、学術講演梗概集 DVD、269-270、2015-09
5. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、ハギア・ソフィア大聖堂の壁画保存に関する研究 (その 5) 内表面近傍での水分蒸発を抑制する室内温湿度の調整方法に関する検討、日本建築学会近畿支部研究報告集. 環境系、56、213-216、2016-06
6. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、ハギア・ソフィア大聖堂の壁画保存に関する研究(その 6)組積の層構成を考慮したモデルによる検討、学術講演梗概集 DVD、441-444、2016-08

7. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、歴史的組積造建築物の塩類風化の予測に関する研究 その 1 塩溶液の吸水蒸発実験による移動特性の把握と塩溶液の拡散係数の同定、日本建築学会近畿支部研究報告集. 環境系、57、37-40、2017-06
8. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、歴史的組積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 1) 塩溶液の吸水蒸発実験による移動特性の把握と塩溶液の拡散係数の同定、学術講演梗概集 DVD、237-238、2017-07
9. 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美、ハギア・ソフィア大聖堂の壁体内蓄積塩と周辺大気降下物中のイオン成分分析、日本文化財科学会大会、2017-06-09 - 2017-06-11
10. 水谷悦子、小椋大輔、安福勝、歴史的組積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) ボルツマン変換による焼成レンガの塩溶液拡散係数の同定とその低下要因の考察、日本建築学会近畿支部研究報告集. 環境系、59、173-176
11. 水谷悦子、小椋大輔、安福勝、歴史的組積造建築物の塩類風化メカニズムとその予測 (その 2) NaCl 塩溶液を含ませたレンガの乾燥過程のマイクロフォーカス X線 CT による非正常塩析出性状の分析、学術講演梗概集 DVD、69-70、2019-07

研究資金

1. 日本学術振興会 科学研究費助成事業 特別研究員奨励費 歴史的組積造建築の塩析出による劣化メカニズムとその予測に関する研究 (研究代表者：水谷悦子)、17J08888、2017 年 4 月 - 2019 年 3 月
2. 日本学術振興会 科学研究費助成事業 研究活動スタート支援、歴史的煉瓦造建築物の保存に資する、煉瓦の電気的特性が塩類風化に及ぼす影響の解明 (研究代表者：水谷悦子)、19K23565、2019 年 8 月 - 2021 年 3 月
3. 平成 28 年度工学研究科馬詰研究奨励賞、海外研修奨励金 (京都大学後援会助成金)
4. 第 2 部、第 6 章の実験は、大学院生提案型課題として、SP-ring8 の BL20B2・BL20XU にて実施した。実施に際し、公益財団法人高輝度光科学研究センターより旅費の支給を受けた。(課題番号：2018A1714, 2018B1756,/ BL20B2, 2018B 1757 /BL20XU)

謝辞

京都大学大学院工学研究科、小椋大輔教授には、研究の楽しさも難しさも全て教えていただきました。塩の析出や表面電荷など、はじめて扱う事情が多く苦戦する中、何度も辛抱強く議論の場を設けていただきました。先生には、研究者として常に最善を尽くす姿勢を学ばせていただきました。小椋先生との出会いが無ければ、こうして博士課程に進学し研究者を志すこともありませんでした。心より深く感謝の意と敬意を表します。

京都大学名誉教授、銚井修一博士には、日常に潜む「問い」を発見し、その現象を如何に論理的に説明するかという、研究における課題の発見やアプローチについて教えていただきました。環境工学の立場で、文化財の保存に貢献するといった新しい展開は、銚井先生、小椋先生が切り開いてくださったものであり、深甚なる謝意を表します。京都大学院工学研究科、伊庭千恵美准教授には、ゼミなどを通して研究の助言をいただきました。日頃から多くの励ましをいただき、誠にありがとうございました。

京都大学大学院工学研究科、原田和典教授、石田泰一郎教授には、本論文の執筆に際し、親身な助言をいただきました。研究に従事する中で、視野が狭くなりがちなところ、新しい視点からいただくご助言は、大変有益でありました。深く感謝いたします

京都大学大学院工学研究科、元技官の木内隆子氏、名取幹子氏には、学生時代のみならず、私が就職し東京に越してからも、様々な事務手続きでお世話になりました。お二人のおかげで研究に専念することができました。深く感謝いたします。

近畿大学安福勝准教授には、学部生の頃から研究内容の実務的な側面のみならず、研究者としても心構えを教えていただきました。また自身の研究者としての経験を惜しみなく、ご教示いただき、深謝いたします。先生に「面白い」と言っていただけの研究を行うことが一つの目標になっております。

東北芸術工科・石崎武志博士には、大聖堂における現地調査でご一緒させていただき、文化財保存の立場での考え方を学ばせていただきました。同大学・佐々木淑美博士には、現地調査の申請から宿泊・食事に係る面まで、海外で調査を行ううえでのあらゆる面でご配慮いただきました。本研究は、先生が現地学芸員と信頼関係を築かれてきたからこそ実施できたものです。2013年9月にイスタンブールでお二人にお会いしたのが本研究のはじまりであり、大聖堂の保存-に関わる貴重な機会をいただけたこと厚く御礼申し上げます。

Universite de Pau et des Pays de l'Adour の Hannelore Derlyun 博士には、2 ヶ月半研修室に滞在させていただき、材料物性の評価方法や塩溶液の移動や析出に関する実験の分析手法について、ご指導いただきました。短い期間でありましたが、塩類風化に関して豊富な知見を有する Derlyun 博士にご指導いただけたことは、今後の研究活動における財産となりました。深く感謝しております。

公益財団法人高輝度光科学研究センター・八木直人博士には、SP-ring8 における実験計画に際し、ビームラインの選定から申請手続きに至るまで多大なご支援いただきました。学会での八木博士との出会いが、放射光 X 線 CT を用いた実験の着想につながりました。上杉健太郎博士、星野真人博士には、実験に際し、技術的なご支援をいただきました。心より感謝申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科、社会基盤工学専攻の木戸隆之祐助教、宮崎 祐輔助教には、他専攻にも関わらず様々なことを議論させていただき、また志同じくする二人の存在が励みとなりました。木戸先生には、特に多孔質材料の空隙構造と移動物性の関係を整理するうえで、重要な知見をご教示いただきました。大変感謝しております。

独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所、佐野千絵名誉研究員、早川泰弘副所長、建石徹センター長、秋山純子室長には、博士論文執筆にご理解とご支援をいただきました。また独立行政法人国立文化財機構文化財防災センター・高妻洋成センター長、小谷竜介統括リーダーには、センター発足直後の大事な時期にも関わらず、博士論文の執筆にお気遣いいただきました。同僚の後藤知美研究員には、仕事の実務面で多大なご助力いただきました。厚く御礼申し上げます。

国際的な情勢の影響による計画変更や、自身の就職により周りの環境も変わる中でも、こうして本研究を遂行し学位論文をまとめることができたのは、以上の方々のみならず、多くのご支援とご指導のおかげです。

最後に、博士後期過程への進学を後押しし、支えてくれた両親に心より感謝いたします。心配ばかりかけましたが、こうして学位論文の完成を報告できることを何より嬉しく思います。

2022 年 2 月
水谷悦子

