石造文化財保護を目的とした Aquo-Siloxane 法による水分保持特性の分析*

佐藤 晃¹ 金山 脩平²
小畑 三千代³ 豊海 彩⁴

Water Retention Characteristics of Aquo-Siloxane Method Aimed for The Preservation of Stone Cultural Heritages

by Akira SATO^a, Shuhei KANAYAMA^b, Michiyo OBATA^c and Aya TOYOMI^c

- a. Associate Professor, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kurokami 2-39-1, Chuo-ku, Kumamoto, 860-8555, Japan (Corresponding author, E-mail: asato@kumamoto-u.ac.jp)
- b. Graduate student, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University
- c. Kyusyu Archaeological Laboratory Co.,Ltd., Kuwamizu 1-32-19, Chuo-ku, Kumamoto, 862-0954, Japan

Stone heritages, such as stone architectures, stone statues, graveposts and stone towers, are generally located outside and they are exposed to the wind and rain. Therefore, they have been defaced and collapsed due to weathering. The main reason of the weathering is the existence and movement of water in the rock heritages, and the appropriate protection method is expected in order to keep heritages in good conditions.

Kyusyu Archaeological Laboratory introduced a new method, Aquo-Siloxane Method, in order to protect the stone heritages. In this method, the protection material is painted on the surface of heritages, and the material penetrates into the rock pores. Then the water in the stone structures is captured by the material and it becomes stable. However, the stability of the captured water has been not evaluated quantitatively yet, and the characteristics of Aquo-Siloxane Method also have not been verified yet.

In this study, the tests related to the water migration in rock pores, such as water permeation tests, evaporation tests and capillary tests, were applied to the porous rock samples. By comparing the state between with and without protection, the effect of Aquo-Siloxane method was verified. It was found that the water migrations in the pores were restrained in the rock sample once the water was captured by the protection material. The condition when the protection material is painted was also confirmed, and it was found that the protection effect was not influenced by the initial water content of rock samples.

KEY WORDS: Stone Heritage, Aquo-Siloxane Method, Water Permeation, X-ray CT

1. はじめに

文化財保護法のなかで文化財と定義されているものは、有形文化財・無形文化財・民俗文化財・記念物・文化的景観・伝統的建造物群など多岐にわたり、このなかでさらに細分されている¹⁾。さらに、文化財の保存技術そのものや埋蔵文化財も保護する対象となっている¹⁾。これらの文化財は人類共通の貴重な遺産であり、それぞれの文化財の特徴に応じて適切な方法で調査・保存され後世に伝える必要がある²⁾。このような多岐にわたる文化財の中で、本研究では、岩盤工学の立場から伝統的建造物の1つとしての石

造建築、石仏・磨崖仏、墓標、石塔、その他石造品といった、石造文化財を主な研究対象とする。

石造文化財は一般に屋外にあり風雨にさらされていることから、水、熱、空気、生物などの影響により風化作用を受けて劣化し、摩滅、崩壊が日々進行していく^{3,4)}。さらに、酸性雨が岩石の劣化を加速させていると考えられる⁵⁾。そのため、石材の劣化が著しく保存対策が急がれているものも少なくない。例えば、大分県臼杵市に所在する臼杵磨崖仏は固結度の低い阿蘇溶結凝灰岩で作られており、風雨による風化作用により岩石表面が容易に破壊してしまう⁶⁾。しかし、このような破壊現象は凝灰岩だけでなく、花崗岩、安山岩など比較的均質で強度の高い岩石で作られた場合にも同じように発生している。

このような風化による岩石の破壊の進行を止めるために、これまで様々な保存工法がとられてきた。保存工法には外観の改善や地下水・風雨・日射・温度・湿度の制御などさまざまあるが、その中の重要な一つとしてもちろくなった石造品を硬化して強化する

*2013年1月23日受付 2013年2月10日受理
1. 正会員 熊本大学大学院 自然科学研究科 准教授
2. 熊本大学大学院 自然科学研究科 院生
3. 株式会社九州文化財研究所 保存処理室 室長
4. 株式会社九州文化財研究所 保存処理室 研究員
[著者連絡先] TEL&FAX: 096-342-3694 (熊大・佐藤)
E-mail: asato@kumamoto-u.ac.jp
キーワード: 石造文化財, Aquo-Siloxane 法, 透水, X線 CT

ことが挙げられる。例えば、我が国では、有機珪酸の化合物であるメチルトリエトキシシランオリゴマーのトルエン・メタノール混合溶媒溶液を撥水性の強化剤として長い間利用されてきた^{7, 8)}。その後は珪酸エチルエステルをベースとした強化剤が開発されている⁹⁾。しかし、このような強化剤で表面が強化された場合でも、岩石内部は元の状態であるため、風雨や紫外線、赤外線などの影響により強化剤の境界部分から剥離が生じてしまう。また、耐久性に問題があり長期の保存処理としては問題が残る。

上記の問題を解決するために、九州文化財研究所では石造文化財の保存にAquo-Siloxane法を用いた保存方法を提唱している¹⁰⁾。この方法ではまず、劣化した石材の表面に保護処理剤を塗布し、空隙やき裂といった隙間に浸透させる。Aquo-Siloxane法は石材の空隙内で保護処理剤が石材構成元素とシラノール結合により安定し、また、雨などによる水分も捕らえることが出来る。この方法は、水を排除するのではなく、捕らえて水を動かなくすることで水の影響を抑えることが出来るものである。また、Aquo-Siloxane法は水と安定的な配置を作るため水点下でも捕らえた水分は比較的凍結しにくい。さらに、耐熱性、耐候性、化学的安定性に優れていると考えられる。

しかし、現段階では岩石材料の安定性についてAquo-Siloxane法の保水効果が定量的に十分に検証されていないのが現状である。岩盤工学では、これまで種々の透水試験等を通して水飽和／不飽和の岩石試料の水分状態の分析が実施されており、これまで培ってきた手法が石造文化財中の水分状態を分析する上でも有用であると考えられる。そこで本研究では、多孔質堆積岩であるベレア砂岩および来待砂岩を用い、Aquo-Siloxane法の岩石中の保水効果を透水試験、蒸散試験および毛管試験によって検証する。これまで筆者らは、種々の堆積岩について透水特性の評価を実施してきた¹¹⁾。また、封圧型透水試験により、精度良く固有浸透率ならびに貯留係数といった岩石の透水特性に係わる物性値を評価できることを示した^{12, 13)}。ここでは、これまで培ってきたノウハウを活かし、Aquo-Siloxane法を用いた保存方法を適用した場合としない場合を比較し、岩石試料の固有浸透率、蒸散量の評価結果からその効果を比較検討する。さらに、筆者らはこれまで汚染物質の移流・拡散現象¹⁴⁾やCO₂流動特性¹⁵⁾など評価にX線CT法が有効であることを示した。このノウハウを生かし、X線CTスキャナにより岩石試料内部観察を実施し、Aquo-Siloxane法による保護処理が岩石内部への水分の浸透量ならびに水分保持特性に与える影響について分析する。

2. Aquo-Siloxane 法による文化財の保護

2・1 Aquo-Siloxane 法の基礎

Aquo-Siloxane法は水を利用し、脱塩処理が不要で、石造物や木製品・鉄製品を同様の理論で処理を行う新しい手法である¹⁰⁾。これまでの保存処理では、対象物に含まれる水を排除するために遺物中の塩化物等が析出し、それが金属の腐食の原因となることから必然的に脱塩の工程が必要であった。一方、Aquo-Siloxane法は逆にイオンや水酸基を利用して処理をおこない、処理後も水をコントロールできると考えられる。このため、脱塩工程がほとんど必要なく、処理期間の大幅な短縮につながる。また、現在はそれぞれ異なる理論に基づいて処理を行っている石造物や木製品・鉄製品についても、Aquo-Siloxane法では同様の理論に基づいて処理を行うことが可能である。Aquo-Siloxane法の基礎となるのは水のコントロールである。処理後も水のコントロールができるという性質は、従来の処理方法にはなかった特徴である。空気中には必ず水蒸気は存在するため、どのような処理を行っても、

Fig.1 Protection solution for Aquo-Siloxane method.

空気と接する以上は水の影響を受ける。そのため従来の保存処理方法では、処理後も空調等の管理が必要であった。Aquo-Siloxane法は水と共存することで、常態での保管を可能にする。処理後の遺物は、もともと内包していた水分と同程度の量の水分と処理薬剤を内部に留め、それまで遺物が存在してきた環境を再現する。Aquo-Siloxane法でコントロールされた水は、蒸発や凍結しにくく、生命活動ができない性質となる。また、必要以上の水が近づいた場合は速やかに排出するという特性を持つ。これにより、処理後は特別な保管環境を必要としないという大きな利点を持つ。

2・2 保護処理剤の塗布方法

本研究における保護処理剤の塗布は九州文化財研究所が提唱する方法に従った¹⁰⁾。Aquo-Siloxane法で用いる保護処理剤は、高分子シロキサン化合物とシラン系化合物の混合液であり、無色透明である(Fig. 1)。この保護処理剤を岩石試料表面に厚く塗るよう塗布し、表面が数秒おいても濡れている状態になるまでを1回とする。基本的にこの作業を5回繰り返す。塗布を行った後は24時間放置する。そのあと表面に水を散布し、30分の間隔を置いて水を散布する作業を繰り返し、計5回水の散布を行う。塗布した後に水の散布を行うのは、保護処理剤には親水性をもつ成分が含まれており、保護処理剤が水を求めて移動していくという特性を利用して保護処理剤の浸透を促すためである。先に「表面が数秒おいても濡れている状態」と表現したように、それぞれの岩石試料の特性によって保護処理剤を塗布する量は変化することになる。

3. X線CTスキャナによる岩石試料の観察

3・1 産業用X線CTスキャナ

熊本大学では、1997年より産業用X線CTスキャナを運用しており、岩盤工学や土質力学などの分野で有力な分析ツールとして活用してきた¹¹⁻¹⁵⁾。システムの詳細についてはSato *et al.*¹⁵⁾を参照されたい。

本研究で用いたX線CTスキャナの場合、最小画素寸法は0.073mmであり、本研究においてもこの設定を用いた。また、岩石試料を撮影対象とした場合、これまでの経験から断層厚さは2mmを用いた。さらに、スキャンモードにはhalf scan, full scan, double full scanの3通りがあり、撮影に必要な時間はそれぞれおよそ3分、5分、10分である。時間が長くなるほど得られる投影データが増え、X線CT原画像の画質は良くなる。なお、本研究ではfull scanで撮影を実施した。

3・2 岩石試料

保護処理剤の塗布を施した岩石試料はベレア砂岩と来待砂岩で、立方体の岩石試料からコア抜き(直径50mm×高さ50mm)したものである。ベレア砂岩は堆積層が判別できるため、岩石の異方性を考慮し、堆積層に対して垂直方向にコア抜きを行った。

Fig.2 Distribution of CT value increment after protection (Berea sandstone, Case 2).

Fig.3 Distribution of CT value increment after protection (Kimachi sandstone, Case 2)

次にコア抜きした試料は円柱側面をシールコーティングし水分の出入りがない状態としている。また、上下両端面の処理方法については試験方法ごとに異なるため、詳細は以下で述べる。

屋外に設置されている場合が多い石造文化財の場合、設置場所により大きく環境が異なっている。特に水分状態に関しては、日当たりが良く比較的乾燥している場所では内部の水分量は非常に小さく、逆に水辺や地下水がわき出るような場所では常に水飽和状態にあることが考えられる。本研究では、岩石中の水分状態と Aquo-Siloxane 法による保護効果との関係を検証するために、以下の3種類の水分状態について保護処理剤を塗布した。つまり、

Case 1: 絶乾状態

Case 2: 湿度 60% ~ 70% (以下、標準状態と称す)

Case 3: 水飽和状態

である。上記の Case 2 (標準状態) は、熊本地方の年間の平均な湿度の範囲であり、極端な乾燥あるいは飽和状態がない状態を模している。本研究では、ベレア砂岩、来待砂岩いずれの岩種についても上記の3つの状態を模した上で、前節で述べた方法で円柱試料の一端面に保護処理剤を塗布した。

3・3 画像間差分法による保護処理剤浸透状況の確認

保護処理剤を塗布した後の浸透状況を確認するために、X線CTにより岩石試料内部の観察を行った。これまで当研究室で培ってきたノウハウを基に画像間差分法を適用することで浸透領域の特定を行う。つまりCT画像には保護処理剤の浸透による変化だけでなく、岩石マトリクス部分の情報も含まれている。このような画像データから保護処理剤の浸透による変化量のみの情報を抽出する方法としては、保護処理剤の塗布前後で画像間差分法^{14, 15)}を実施するのが有効であると考えられる。本研究で適用した画像間差分法の手順は以下のようである。まず保護処理剤塗布前に岩石試料を撮影する。これを初期画像とし、保護処理剤塗布後の同断面で撮影した画像との間で差分をとった。ベレア砂岩と来待砂岩の Case 2 の状態について画像間差分法を実施した例を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。このように画像間差分をとることで、岩石マトリクスの情報は消去され、保護処理剤が浸透することによるCT値の増分、つまり、見かけ密度の上昇に関するデータを差画像として明確に抽出することが可能である。Fig. 2 (a) および Fig. 3 (a) を比較すると、ベレア砂岩の方が来待砂岩に比べて深くまで浸透していることが視覚的に確認できる。また、同じ岩種で Case 1 から Case 3 を比較すると、水飽和状態の Case 3 が、若干、保護処理剤の浸透領域が小さくなるものの、いずれの場合も同じような結果となった。画像データから、保護処理剤の浸透によるCT値の増分の平均分布を求めた。図中に示した鉛直方向座標

x と CT 値増分分布の関係をそれぞれ Fig. 2 (b) および Fig. 3 (b) に示す。この図ではCT値の増分をx軸に対して投影した平均CT値増分分布を表している。これより保護処理剤の浸透範囲がCT値増分から確認でき、ベレア砂岩のほうが深くまで浸透していることがわかる。また Fig. 2 (b) よりベレア砂岩のCT値の増加は60程度に対し、Fig. 3 (b) の来待砂岩のCT値の増加は120ほどに達している。なお、CT値の大きさは基本的に密度に比例しており、本研究で用いているX線CTスキャナの場合、水と空気の密度差を1000等分した量がCT値として定義されている。よって、例えばCT値の増分の60は密度に換算して0.06kg/m³の増分に相当する。このように、ベレア砂岩に比べて来待砂岩の方が保護処理剤による見かけ密度の上昇が大きいことが分かる。また、ベレア砂岩における保護処理剤の浸透領域から浸透していない領域へと見かけ密度は徐々に低下していくが、来待砂岩の浸透領域から浸透していない領域への見かけ密度の減少は急激に減少していることが分かる。

4. 実験方法

4・1 封圧型透水試験

石造文化財の風化は降雨による浸透や蒸発による水の放出が主な原因である。水の浸透は岩石が持つ種々の固有浸透率によって評価できる。そこで本研究では、封圧型透水試験を実施し、Aquo-Siloxane 法による岩石の固有浸透率の変化を評価する。

この封圧型透水試験では、コア抜きした岩石試料を1つの端面を残し、反対面にポーラスストーンを設置し排出用のドレインパイプを設置、周辺をエポキシ樹脂でシールコーティングが施されている (Fig. 4 (a))。保護処理剤は試料の開放面に塗布する。また本研究では、日科機バイオスのISCO シリンジポンプ 500 D を CFRP 製圧力容器に接続している (Fig. 4 (b))。このシリンジポンプは、圧力が0~25MPaの範囲で、また流量は0.001~204 ml/minの範囲で制御可能である。一般的に固有浸透率の大きい岩石試料に対しては定流量試験、逆に固有浸透率の小さい岩石試料には定圧試験が適用しやすい。このためこれまでの経験からベレア砂岩については流入速度4 ml/minの一定流量、来待砂岩は流入圧2 MPaの一定圧力条件下で透水試験を実施する。

4・2 蒸散試験

石造文化財の風化には前述したように、水の浸透と蒸散が大きく影響する。そこで本研究では、Aquo-Siloxane 法の効果を検証するために蒸散試験を行う。

この蒸散試験では、コア抜きした試料を水飽和状態にし、1つの端面を残して側面と反対面にシールコーティングを施している

Fig.4 Rock sample and Confined pressure type of permeation tests apparatus.

Fig.5 Schematic model of water evaporation test.

(Fig. 5)。残した端面に保護処理剤を塗る場合と保護処理剤を塗らない場合の完全水飽和の試料を用意し、温度および湿度がコントロールされた恒温室に設置し、質量を計測するとともにX線CT撮影を実施する。

質量の経時変化を求めることにより、保護処理剤の蒸散に対する効果を評価する。ここでは、以下に示すように、全空隙体積に占める水の体積の割合として表される飽和率 ϕ を定義する。まず、乾燥状態の岩石試料の質量 W_d 、次に水飽和状態の岩石試料の質量 W_w とすると、完全飽和状態の時に含まれる水の総体積 V は次式で得られる。

$$V = \frac{W_w - W_d}{\rho} \quad (1)$$

ここで、 ρ は水の密度である。次に恒温状態の試験室に試料を設置し、ある時間経過後の岩石試料の質量 W_t とすると、蒸散した水の占めていた体積 V_e は以下の式になる。

$$V_e = \frac{W_w - W_t}{\rho} \quad (2)$$

よって、式 (1) および (2) から飽和率 ϕ は以下のように求められる。

$$\phi = 1 - \frac{V_e}{V} \quad (3)$$

4・3 撥水試験

Aquo-Siloxane 法による石造文化財の保護については、ある一定期間経過後に撥水効果が表れることが経験的に分かっている。しかし、撥水効果が出るまでの期間や条件は詳しく検証されていない。そこで本研究では、岩石試料ごとに撥水効果が確認されるまでの期間の観察を行う。岩石試料には先に述べたような方法で保護処理剤を塗布した (Fig. 6)。岩石試料は温度が 20℃ に設定されている恒温室に保管し、7 日毎に水を散布して撥水効果が出る

Fig.6 Schematic model of water repellency test.

Fig.7 Schematic model of capillary test.

までの期間を観察する。

4・4 毛管試験

細い管状の隙間を有する物質を水に浸すと、水面上まで水が吸い上げられる毛管現象が観察される。岩石材料もその例外ではなく、砂岩に代表される多孔質岩石ではこの現象が顕著に現れる。ここでは、保護処理剤を塗布した面からの毛管現象による試料内部の吸水状態を検証する。

この毛管試験では、岩石試料は開放面を両端面に作り、側面にはシールコーティングを施してある。保護処理剤を塗布した試料は、保護処理剤を塗布した面を水につけて実験を行う (Fig. 7)。保護処理剤を塗布したことによる岩石試料の毛管現象の違いを産業用 X 線 CT スキャナで撮影を行い分析する。

5. 実験結果

5・1 固有浸透率 k の評価

完全に飽和した多孔質岩石内溶液の流れはダルシー則によって表せられる。

$$u = -\frac{k}{\mu} \frac{dP}{dx} \quad (4)$$

ここで式 (4) で表される u は流量速度であり単位時間に単位面積内を通過した流体の体積として示される量である。また、 k は固有浸透率であり $[m^2]$ の次元を持つ量である。さらに、 μ は流体

Fig. 8 An example of flow rate obtained by confining pressure type of permeation tests (Kimachi sandstone).

Fig. 9 Change of intrinsic permeability due to the protection of Aquo-siloxane method.

の粘性係数、 dP/dx は流れ方向の圧力勾配である。本研究では、流体を水として、式(4)で示したダルシー則の関係より固有浸透率を求める。

来待砂岩について定圧試験を実施した例として、計測した流量と時間の関係を Fig. 8 に示す。来待砂岩は 2MPa の定圧試験を適用した。この図で示すように、圧力負荷直後より流量はほぼ一定となる。本研究では、定常状態になったときの流入出流量と、流入側、流出側間での圧力勾配から固有浸透率 k を評価するものとする。ベレア砂岩については 4 ml/min の定流量試験を適用した。試験から得られた結果から、固有浸透率を求めた結果を Fig. 9 に示す。

いずれの試料においても保護処理剤の塗布した後の試料における固有浸透率 k が減少することが分かる。Fig. 9 に示したように、保護処理剤を塗布しない元々の固有浸透率はベレア砂岩と来待砂岩で 4 オーダーほど違いがあるが、保護処理剤にほぼ同じ割合で固有浸透率が減少していることが分かる。

5・2 保護処理剤塗布による平均空隙径変化率の評価

岩石試料内部の空隙内径は一様ではなく、ボトルネック部あるいはそこから拡張している部分など形状はさまざまである。しかし、土質材料の毛管試験でも行われている通り、見かけの揚水高さから、試料内に存在する空隙を円管で近似した平均空隙径が求められている。本研究においても、岩石試料内部の空隙を円管であるものと仮定し、保護処理剤塗布による内径の変化率の評価を試みる。

いま、円管と仮定した 1 つの空隙内の流速は十分に小さく、層流状態であるものと仮定する。このとき、1 つの円管内の平均流量速度 du は次式で表される¹⁶⁾。

$$du = -\frac{r^2}{8\mu} \frac{dP}{dx} \quad (5)$$

ここで、 r は空隙を円管と仮定した場合の円管半径である。また、先に示したように μ は流体の粘性係数、 dP/dx は圧力勾配である。岩石試料の場合には空隙が多数存在することから、単位断面あたりの円管の個数を n とする。このとき単位断面あたりの平均流量 u は式(5)の関係から次式で与えられる。

$$u = -n \cdot \frac{r^2}{8\mu} \frac{dP}{dx} \quad (6)$$

式(6)の関係から、空隙を円管で近似した場合の固有浸透率 k は

$$k = n \cdot \frac{r^2}{8\mu} \quad (7)$$

となる。いま、保護処理剤塗布前の半径を r_0 、このときの固有浸透率を k_0 とする。さらに、保護処理剤塗布後の円管の半径および固有浸透率を r_1 および k_1 とすると、塗布前後での固有浸透率の変化から

$$\frac{k_1}{k_0} = \frac{\frac{nr_1^2}{8\mu}}{\frac{nr_0^2}{8\mu}} = \frac{r_1^2}{r_0^2} \quad (8)$$

であるので、

$$\frac{r_1}{r_0} = \sqrt{\frac{k_1}{k_0}} \quad (9)$$

となる。この関係より、保護処理剤塗布前後の固有浸透率の変化から、岩石の平均空隙径の変化率を推定することができる。

以上の関係から、ベレア砂岩は平均 $r_1/r_0 = 0.43$ 、来待砂岩 $r_1/r_0 = 0.36$ となる。つまり、保護処理剤塗布後の空隙径は、ベレア砂岩の場合元の半径の約 1/2 に、来待砂岩の場合は約 1/3 に減少していると評価することができる。

5・2 蒸散試験結果

5・2・1 飽和率 蒸散試験開始からの約 20 日間、岩石試料の質量を測定し飽和率の経時変化を求めた。その結果を Fig. 10 に示す。図中の実線が保護処理剤を塗布したもの、点線が保護処理剤なしの状態である。ベレア砂岩および来待砂岩いずれの場合も、保護処理剤を塗布していない場合には蒸散試験開始直後に急激に蒸散が進んでいるのに対し、保護処理剤を塗布している岩石試料は緩やかに蒸散が進んでいる。また、保護処理剤の塗布をしていないベレア砂岩は 5 日ほどでほぼ乾燥状態に至ったのに対し、保護処理剤の塗布してあるベレア砂岩は依然ゆっくりと蒸散が進んでいることが分かる。来待砂岩の飽和率の経時変化はベレア砂岩に比較して緩やかであるが、これは元々の固有浸透率が小さいため蒸散もしにくいものと考えられる。また、Case 1 ～ Case 3 を比較すると、ベレア砂岩、来待砂岩いずれも Case 3 の場合が飽和率の減少量が大きい。これは、Case 3 は水飽和状態で保護処理剤を表面に塗布したために、乾燥、標準状態に比較して岩石空隙内部への保護処理剤の浸透量が小さかったためであると考えられる。しかし、この場合でも保護処理剤を塗布しなかった場合に比較すれば飽和率は大きな値をとっており、Aquo-Siloxane 法は風化の原因となる水分の出入りを遅らせる作用があると判断できる。

Fig. 10 Change of water saturation in the rock sample with time.

5・2・2 X線 CT 画像による飽和率分布の評価 蒸散試験開始から1日後、3日後および5日後にそれぞれ産業用X線CTスキャナで撮影を実施した。ここでも画像間差分法を適用し、蒸散により変化した水分量に関する情報のみを抽出する。初期画像としては、蒸散試験開始時である完全飽和状態を撮影した原画像を使用する。さらに、この差画像データを用いて岩石内の全空隙中に占める水の割合、すなわち飽和率 ϕ を求めることができる。本研究で用いるX線CTスキャナでは水と空気密度差を1,000等分した量がCT値と定義される。よって、蒸散に伴うCT値の変化量を ΔCT とすると、飽和率 ϕ は式(10)のように求められる。

$$\phi = 1 - \frac{\Delta CT}{\phi \times 1000} \quad (10)$$

ここで、 ϕ は岩石試料の空隙率である。

このような手順で求めたベレア砂岩の差画像の例をFig. 11に示す。ここでは、上端面が開放面で保護処理剤は上端面に塗布されている。この画像はCase 2の試料の実験開始から3日後のものであり、Fig. 11(a)は保護処理剤を塗布した試料、Fig. 11(b)は保護処理剤なしの試料である。また、この差画像では蒸散による密度変化が大きい部分ほど明るく示してある。このように、保護処理剤なしの試料(Fig. 11(b))では試料全体にわたって蒸散により密度が変化しているのに対して、保護処理剤有りの試料(Fig. 11(a))では上部でわずかに密度が変化している程度である。つまり、保護処理剤の作用により試料からの水の蒸散が抑制されていることが分かる。さらに、この差画像データから飽和率の分布を求めた。その結果をFig. 12に示す。縦軸にFig. 11中で示したx軸方向を取り、それに直交する方向の平均飽和率のx軸方向分

Fig. 11 Subtracted CT images of Beresia sandstone during water evaporation tests after 3 days (Case 2)

Fig. 12 Distribution of water saturation ratio of Beresia sandstone during water evaporation tests (Case 2).

Fig. 13 Subtracted CT images of Kimachi sandstone during water evaporation tests after 3 days (Case 2).

布を求めた。またここでは、実験開始から1日後と3日後の飽和率の分布を示しており、いずれも実線が保護処理剤を塗布した試料、点線が保護処理剤なしの試料である。この図に示すように、保護処理剤を塗布した場合には試料上端部ではやや飽和率が減少しているものの、保護処理剤なしの試料に比較して飽和率は大きな値をとっている。また、先に述べたように保護処理剤なしの場合には実験開始後3日後にはほぼ乾燥しているのに対し、保護処理剤有りの場合には上端部で飽和率が0.6程度、下端にいくにしたがって依然0.8程度の値をとっており、未だ空隙の60%~80%で水分が保持されている。このように保護処理剤により、蒸散に伴う岩石試料内部の水分の移動が抑制されていることがわかる。

来待砂岩についても、ベレア砂岩ほど顕著ではないものの同様の効果が確認できる。まず、差画像の例をFig. 13に示す。これらの画像はCase 2の試料の実験開始から5日後のものであり、

Fig.14 Distribution of water saturation ratio of Kimachi sandstone during water evaporation tests (Case 2).

Fig.15 Confirmation of water repellency due to the protection of Aquo-Siloxane method (Kimachi sandstone, Case 2).

Fig. 13 (a) は保護処理剤を塗布した試料, Fig. 13 (b) は保護処理剤なしの試料である。さらに、この差画像データから飽和率の分布を求めた結果を Fig. 14 に示す。ベレア砂岩の場合とは異なり差画像からはその違いを読み取るのは難しいものの、Fig. 14 で示すように飽和率の分布を比較すると、保護処理剤を塗布した場合の方が飽和率は大きな値をとっており、来待砂岩の場合にも保護処理剤により、蒸散に伴う岩石試料内部の水分の移動が抑制されていることがわかる。

上記では、Case 2 の場合の塗布方法についてベレア砂岩と来待砂岩を比較したが、Case 1 および Case 3 の場合でもほぼ同様の結果が得られた。このように岩石内部に水分が保持された状態が保たれている原因は以下の方であると考えられる。本研究で用いた保護処理剤を表面に塗布した場合、アルコキシシランがシロキサン結合により表面付近には単分子膜を形成する¹⁰⁾。また、岩石試料内部へ浸透した保護処理剤は空隙中の水と接することにより、保護処理剤中の高分子シロキサンが空隙中の水と集合体を形成し¹⁰⁾、全体としてゲル化して粘性が非常に上昇する。本研究で用いた保護処理剤を水と混合した結果、翌日には混合液がゲル化していることを確認している。その結果、表面付近では単分子膜で覆われているものの流体の移動は可能であるが、ゲルで充填された空隙内部での水の流動を妨げる。したがって、表面付近ほど飽和率の減少が比較的大きいものの、ゲルで空隙が充填された岩石試料内部では水分が保持されたものと考えられる。

5・3 撥水試験

撥水試験では、先に示したように岩石試料は恒温室に保管し、およそ 7 日間間隔で水の散布を実施した。また、120 日間にわたり表面の観察を実施してきた。ここでは、水の散布と同時に岩石試料表面を目視で観察し、保護処理剤を塗布した試料と保護処理剤なしの試料との比較から撥水効果の有無の確認を行ってきた。

Fig.16 Subtracted CT images of Berea sandstone during capillary test after 3 days (Case 2).

その結果、来待砂岩は試験開始 3～7 日後程度に、ベレア砂岩については 40 日後程度に撥水効果が現れていることが確認された。来待砂岩表面での撥水効果の様子を示した例を Fig. 15 に示す。

5・4 毛管試験

毛管試験は実験開始から約 5 日間継続し、毛管現象による水の浸透状況を産業用 X 線 CT スキャナで確認した。撮影は試験開始後 1 日後、3 日後および 5 日後に実施した。ここでも、毛管現象により吸い上げられた水による密度の変化量のみを抽出するために画像間差分法を適用した。また、先に示した蒸散試験の結果と同様に、式 (10) から飽和率 Φ を算出した。

まず、ベレア砂岩について差画像を求めた例を Fig. 16 に示す。ここでは、下端面に保護処理剤が塗布されており、毛管現象により水は試料の下端面から吸い上げられることになる。この画像は Case 2 の試料の実験開始から 3 日後のものであり、Fig. 16 (a) は保護処理剤を塗布した試料、Fig. 16 (b) は保護処理剤なしの試料である。また、この差画像では毛管現象による密度変化が大きい部分ほど明るく示してある。つまり、明るい部分が毛管現象により水が浸透した領域である。この図に示すように、毛管現象により吸い上げられる水の高さは保護処理剤を塗布した場合としない場合では大きく異なる。保護処理剤を塗布しなかった場合には試料のほぼ上端部にまで水が達している。Fig. 16 (b) は 3 日後の画像であるが、ベレア砂岩の場合には 1 日後にはほぼ同様の状態に至っている。一方、保護処理剤を塗布した場合には下端面近くでは変化がみられるものの、その上部ではほとんど変化がない。この場合も 3 日後の画像であるが、1 日後には Fig. 16 (a) の状態に至り、5 日後に至ってもほぼ同じ状態が保持された。

さらに、この画像データを用いて、蒸散試験の結果と同様に飽

Fig.17 Distribution of water saturation ratio of Berea sandstone during capillary test (Case 2).

Fig.18 Subtracted CT images of Kimachi sandstone during capillary test after 1 day (Case 2).

和率の分布を求めた。その結果の例を Fig. 17 に示す。図中の実線が保護処理剤を塗布した試料の結果、点線が保護処理剤なしの試料の結果である。まず、飽和率の分布を比較すると、保護処理剤を塗布していない試料については試料下端から上端部に掛けてほぼ 0.7 前後の値をとっており、高さによる差はほとんど確認できない。一方、保護処理剤を塗布した試料の場合、下端部から 8mm 程度までは飽和率が 0.7 程度の値をとっているものの、それより上部ではほぼ 0 である。つまり、保護処理剤なしの場合には毛管現象により試料全体にほぼ均一な状態にまで水が吸い上げられているのに対し、保護処理剤を塗布した場合には、ある一定高さまでは水が吸い上げられるものの、それ以上には達せず、毛管現象により水の移動が抑制されていることが分かる。さらに、この図は実験開始から 1 日後および 3 日後の場合であるが、5 日後にかけて時間経過に伴う変化はほとんど無かった。

このような違いが生じた理由は、先に示したものと同様であると考えられる。つまり、保護処理剤の塗布により単分子膜が形成された領域では毛管現象により水が上昇するが、それより内部ではゲル化した集合体が空隙を充填しているために水の上昇が抑えられているものと考えられる。

来待砂岩についても、ベレア砂岩と同様の効果が確認できる。まず、差画像の例を Fig. 18 に示す。ベレア砂岩同様にこれらの画像は Case 2 の試料の実験開始から 1 日後のものであり、Fig. 18 (a) は保護処理剤を塗布した試料、Fig. 18 (b) は保護処理剤なしの試料である。来待砂岩の場合、ベレア砂岩に比較して毛管現象による密度変化が生じるまでの時間がかかり、保護処理剤を塗布していない試料の場合、1 日後では試料の約 1/3 程度の高さまで密度変化が確認できた。一方、保護処理剤を塗布した使用の場合には、画像から密度変化を明瞭に捉えることができず、この傾向は

実験開始 5 日後に至ってもほぼ同様であった。さらに、この差画像データから飽和率の分布を求めた結果の例を Fig. 19 に示す。ここでは、実験開始から 1 日および 5 日経過後の結果を示しており、いずれの図も実線が保護処理剤を塗布した試料、点線が保護処理剤を塗布していない試料の結果である。この図のように、保護処理剤なしの場合には時間の経過とともに飽和率が下端面から上昇し、最終的には 1 に近い値まで上昇している (Fig. 19 (b))。一方、保護処理剤を塗布した試料については、わずかに飽和率が上昇しているものの、塗布した試料に比較すると毛管現象による水の移動が抑制されていることが分かる。上記では、Case 2 の場合の塗布方法についてベレア砂岩と来待砂岩を比較したが、Case 1 および Case 3 の場合でもほぼ同様の結果が得られた。

6. おわりに

本研究では、九州文化財研究所の提唱する Aquo-Siloxane 法の効果を封圧型透水試験や蒸散試験、毛管試験および撥水試験を実施し検証した。具体的には、岩石試料に保護処理剤を塗布した岩石試料と塗布していない岩石試料との固有浸透率の比較を行いさらに、固有浸透率から岩石の平均空隙径の変化率を求めた。また本研究では、保護処理剤の塗布した岩石試料、塗布していない岩石試料を蒸散試験、毛管試験および撥水試験を行い、保護処理剤の効果について産業用 X 線 CT スキャナを用い非破壊で可視化するとともに、CT 値の変化から飽和率 Φ を算出し、水移動の特徴について考察した。本研究で得られた主な知見を以下に示す。

- 1) 封圧型透水試験を実施し、保護処理剤を塗布することでベレア砂岩、来待砂岩いずれの岩石試料も固有浸透率が小さくなることがわかった。
- 2) 保護処理剤塗布前後の固有浸透率の変化から、岩石の平均空

Fig.19 Distribution of water saturation ratio of Kimachi sandstone during capillary test (Case 2).

隙径の変化率を推定したところ、ベレア砂岩の平均空隙径は塗布後に約 1/2 に、来待砂岩は約 1/3 になることが分かった。

- 3) 蒸散試験を実施することで、保護処理剤の塗布を施した岩石試料は塗布していない岩石試料に比べて、蒸散の進行が遅いことがわかった。
- 4) X 線 CT 画像により、保護処理剤の塗布する場合と塗布しない場合での蒸散における進行の違いを確認することができた。保護処理剤なしの場合は試料ほぼ全域で蒸散しているのに対し、保護処理剤を塗布した場合は表面付近でのみ蒸散が進み、それ以深は蒸散が抑制されていることがわかった。
- 5) 撥水試験では、ベレア砂岩および来待砂岩いずれの場合も撥水効果を確認することができた。
- 6) 毛管試験において、保護処理剤の塗布する場合と塗布しない場合での毛管現象における浸透状況の違いを、X 線 CT 画像により確認することができた。保護処理剤の塗布しない場合は水が岩石試料上端まで達するものの、保護処理剤の塗布した場合は水の上昇が抑制されることがわかった。
- 7) 上記 6) までの結果は、保護処理剤を塗布する時点での水分条件 (Case 1 ~ Case 3) によらずほぼ同じであり、保護効果は岩石試料の水分状態に依らないことがわかった。

上記のように、Aquo-Siloxane 法は風化の主な原因となる岩石中への水の出入りを大幅に抑制する効果があるといえる。

References

- 1) Article 2 (Definition of cultural properties), The Cultural Properties Protection Law, Japan.
- 2) N.Ueda: Kagaku to Kogyo, **77** (2003), 48-53.
- 3) Y.Seki: Tsuchi to Kiso, **44** (1996), 37-38.
- 4) A.Uchida: Tsuchi to Kiso, **45** (1997), 49-54.
- 5) Y.Kobayashi, T.Sakamoto, S.Kakitani: Journal of the Clay Science Society of Japan, **33** (1993), 81-91.
- 6) M.Sawada: Tsuchi to Kiso, **45** (1997), 49-54.
- 7) M.Sawada and T.Akiyama: Shizenkagaku no shuhou niyoru ikou-kobunkazai tou no kenkyuu, (1980), pp. 557-567.
- 8) M.Sawada and T.Akiyama: Kobunkazai ni kannsuru hozon kagaku to jinbun-shizen kagaku, (1984), pp. 3-12.
- 9) T.Koezuka: Proc. of The 8th Annual Meeting of Scientific Studies on Cultural Properties, (1991), pp. 39-40.
- 10) T.Mori: Proc. of Annual Meeting of the Archaeology Society of Kyushu, (2011), pp. 48-57.
- 11) D.Fukahori, A.Sato and K.Sugawara: Proceedings of 2006 GeoCongress, Sensing Methods and Devices, Application of X-ray Computed Tomography, (2006).
- 12) A.Sato, M.Kataoka and Y.Obara: Proc. of ROCMEC'2011-Xth Regional Rock Mechanics Symposium, Ankara, Turkey, (2011), pp. 187-194.
- 13) A.Sato, H.Yoshitake, T.Shioe, & K.Sasa: ISRM International Congress on Rock Mechanics - Harmonising Rock Engineering and the Environment, (2011), pp. 1357-1360.
- 14) A.Sato, H.Yonemura and K.Sasa: Journal of MMIJ, **126**, (2010), 647-653.
- 15) A.Sato, K.Tanaka and T.Shioe: Journal of MMIJ, **126**, (2010), 640-646.
- 16) R.Kobayashi and A.Shima: Fluid Mechanics, Maruzen, Chapter 5, (1980).