

大谷石の色調変化定量化及び 剥離防止法に関する検討

清木 隆文^{1*}・榎木 康佑¹・鶴田 亮介³・飯村 淳⁴

¹宇都宮大学 地域デザイン科学部 (〒321-0912 栃木県宇都宮市陽東7-1-2)

²熊本市役所 東農業振興課 (〒160-0S004 熊本市中央区手取本町1番1)

³(株)安藤・間 建設本部. (〒107-8658 東京都港区赤坂 6-1-20)

⁴大谷石産業(株) (〒321-0344 栃木県宇都宮市田野町318-3)

*E-mail: tseiki@cc.utsunomiya-u.ac.jp

栃木県宇都宮市に産する大谷石は、建築材料として広く使われているが、風化により剥離や色調変化を起こしやすい。本研究では大谷石の小型の擁壁モデルの加速風化試験を行い、大谷石の風化の進行を遅らせるために、防錆剤を表面に塗布した大谷石の色調変化と剥離の進行を確認した。また特殊カメラによって大谷石供試体表面を撮影し、その画像処理による波長分布による定量化した。さらに、防錆剤を塗布した大谷石供試体の暴露試験の経過を通して、大谷石の風化進行の特徴と防止の可能性を検討した。この結果、防錆剤塗布が、色調変化を遅らせ、剥離の原因となるgypsumの発生を抑えることが明らかになった。

Key Words : Oya tuff, weathering preservation, colour tone change, spalling, anti-rust agents

1. はじめに

大谷石は、栃木県宇都宮市北西部に位置する大谷地区で産出される軽石火山礫凝灰岩である。大谷石は耐震、耐火に優れ、加工しやすく、建築材料として広く使用されてきた。一方で風化の影響を受けやすく、それに伴い色調変化が発生する。実際に擁壁に使用されている大谷石の多くは赤褐色や黒色に変化している。既往の研究^{1,2}から大谷石の色調変化に影響を与える元素はFe(鉄)の可能性が高く、大谷石には鉄化合物として存在する可能性が考えられ、水酸化鉄の可能性が高い。色調変化のメカニズムとして大谷石に含まれる白緑色の水酸化鉄(II)が空気中の酸素や水分と反応し、褐色の水酸化鉄(III)に変化することが考えられ、これに加えて蒸留水より雨水の方が色調変化の速度が速いということがわかっている³。また、大谷石に防錆剤を塗布することで色調変化をある程度抑えられることが分かっている。これに加えて、大谷石石材の表面が剥離する現象もみられる。防錆剤を塗布することによる剥離低減の効果についても検討が期待される。本研究の目的は大谷石が風化するとき水分の作用の程度と、その関与を防ぐ方法を検討することである。また、大谷石の風化の程度を定量的に判断できる仕組みを検討することである。

2. 試験方法について

(1) 擁壁モデルの実験(試験1)

大谷石の剥離が良く見られる擁壁(図-1)を簡略化したモデルとして擁壁モデルを作成した。特にこのモデルは、擁壁の水分の影響による風化現象の進行過程の再現を試みるため、50 mm × 100 mm × 30 mm に切り出した大谷石供試体3個(以下、a ~ c)と、市販の防錆剤(詳細は後述)を塗布した3個の供試体(以下、d ~ f)を、表裏と上下で①、②、③、④、の4つの面(以下、面①~面④)に分け、②の面からのみ蒸留水を浸み込ませたスポンジが接するようにして、擁壁裏側からの水分供給源を再現した。このモデルを構成する大谷石供試体の色調変化を観察した(図-2、図-3)。また水分の蒸散速度を加速させるために50℃の一定温度に設定したインキュベータに擁壁モデルを入れて実験を進め、変化の様子を観察した。この温度条件は、水分の蒸散量の比較によって、常温時より1サイクルの風化進行が5倍ほど早くおこることと推定される。また、17時間水分をスポンジから供給し、7時間は水分を供給せず乾燥させる。以上の流れを1サイクルとし、1週間に7サイクル行い分光測定器(MINOLTA社製 CM-600d)を使用した分光測定試験により定量的に色調の測定を行った。この実験を4週間継続して行い、X線回折試験を実施し、成分を確認した。

(2) 特殊カメラの画像処理による分析 (試験2)

使用したカメラはSPECIM社のSPECIM IQで、画像処理によって反射光の各波長の波形から定量的に材料の性質や風化の状態を判別できるものである。その指標を作るために、防錆剤を塗布した細目、中目の大谷石供試体、前節の試験で風化を進行させた大谷石供試体(例えば、図-4)を撮影してその画像データを分析した。カメラが大谷石供試体の真上に来るようにカメラと供試体を設置して撮影した。撮影が終わりデータを保存し終わるまでに数分待ち、他のフォーカスや露出のパターンも設定して数回撮影した。また、付属のソフトウェアRock Type Determinationによって大谷石供試体の波長を分析した。

(3) 屋外における色調変化防止効果試験 (試験3)

雨水は大谷石に色調変化を起こす大きな原因の一つである。その原理は大谷石表面に存在する鉄分が水と雨水中に微量に含まれる酸性物質との反応により鉄が酸性化合物に変化することによるものと考えられる。このために、単純に雨水を大谷石に触れさせなければ、色調変化を防止できると考える。本実験では市販の防錆剤を大谷石表面に塗布することで、表面に皮膜を作り大谷石供試体の色調変化の防止を試みる。防錆剤は主に金属でできた製品の潤滑を高め、油による皮膜を作り防錆効果が得られる液体である。防錆剤は含有成分が異なったものが数種類販売されているため、潤滑剤、シリコンスプレー、グリーススプレーの3種類の市販製品を本研究では使用した。実施手順は、先ず新鮮な大谷石中目300 mm×300 mm×30 mmを自然乾燥させる、試供体をビニールテープで6つの面に仕切り、各種防錆剤をかけ、1日乾燥させる。また、新鮮な大谷石細目100 mm×100 mm×30 mmにも同様に3種類の防錆剤を塗布し、1日乾燥させて馴染ませる。大谷石供試体の表面に防錆剤が馴染んだことを確認して a^* 値の初期値を分光測定器により計測する。なお、 a^* 値は、正の値で大きくなるほど、赤色が強くなり、負の合値でその絶対値が大きくなるほど緑色が強くなることを表す。建物の屋上等、供試体に直接日光や雨が当たる、屋根のない場所に供試体を設置し、1週間おきに分光測定器 a^* 値の測定を行う。本研究では、この手順で準備した大谷石供試体を2017年度から屋外に暴露した結果について整理する。

3. 実験結果

(1) 擁壁モデルの実験について (試験1)

擁壁モデルの表面は、図-3 の左右及び個々の面(例えば、面③、④、図-4)を比較した結果、どの面も徐々に茶色く色調が変化する傾向にある。特にその中で面④が



図-1 色調が変化し最下段の石材が剥離した大谷石擁壁

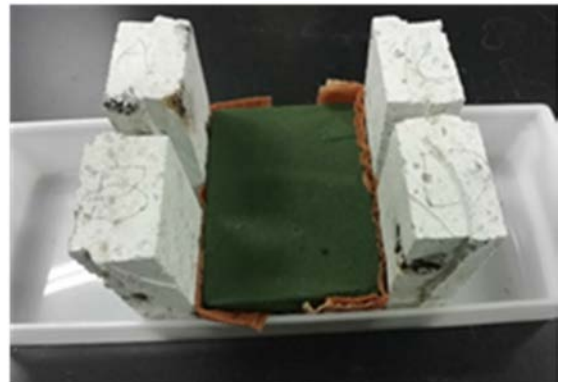


図-2 大谷石の擁壁モデルの石材配置状況(上から見た様子)

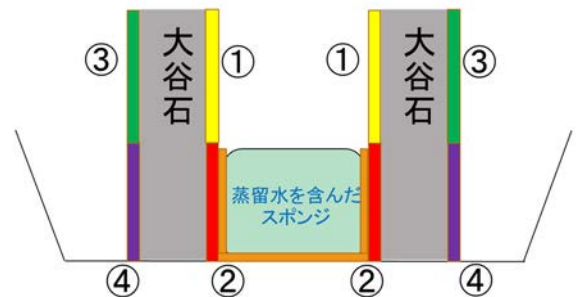


図-3 大谷石の擁壁モデルの測定概要



初期の新鮮な状態



2週間経過

図-4 無加工の大谷石cの面③,④(供試体を縦にして撮影)

最も顕著に茶色く色調変化している(図-5)。潤滑剤を塗布したものも全体的に色調が茶色く変化したが、無加工のものほど大きく変化は見られなかった。約1ヶ月後の茶色い部分(特に面④)が減った。また、1サイクル毎の乾燥時に減少した大谷石の質量の和を、乾燥して大谷石から抜けた水の合計の量として、初期の大谷石の質量を100とした時の、大谷石から抜けた水の合計量の割合を示した(図-6)。a～cは無加工の大谷石擁壁モデルの石材、d～fは潤滑剤を塗布した大谷石擁壁の石材である。無加工の大谷石と潤滑剤を塗布した大谷石の間で、水の乾燥した量の合計に大きな差はないことを示す。

(2) 特殊カメラの画像処理による性質分析 (試験2)

特殊カメラによる撮影の様子を図-7に示す。この画像データから反射光の波長を分析した。大谷石供試体(防錆剤を塗布した大谷石の細目、中目及び擁壁モデルの①②③④面)の波長ごとのそれぞれの反射率を比較した(図-8～11)。無加工および防錆剤を塗布したものによる傾向の違いは、さらなる検討が必要であるが、大谷石(細目、中目)としての波長分布に注目すると、400 nm以下の波長帯と、700 nm以上の波長帯の反射率が1.0に収束している。本研究では、反射率を連続して測定していないので多少の誤差が生じる可能性はあるが、寄与率が高い波長 484.23 nm の位置に全ての大谷石の反射率のピークが存在しているということが明らかになった。また、寄与率が高い別の波長 780 nm 周辺にもピークが存在するものがあることが分かったが、全ての大谷石供試体からは確認できず、ピークが存在してもその波長の位置に違いが見られた。可視光の範囲はおよそ 380 nm～780 nm の波長であるが、青色の波長(主に 400 nm～500 nm)と赤色の波長(主に 600 nm～700 nm)は反射率が高く、大谷石同士間の差が小さい。しかしながら、緑や黄色の波長(主に 500 nm～600 nm)の中波長域の反射率は全ての大谷石で低く、差も大きい。これらの傾向から、風化で色調変化した大谷石は、赤色や赤褐色に近い色に変化したように見えるが、それは赤色や赤褐色に近い色の波長帯の反射率が高くなったのではなく、緑や黄色の波長帯の反射率が下がったことで、その補色である赤色が強く見えるようになったか、もしくは実質赤く見える箇所が増えたと考えられる。また、各種大谷石供試体について、実験条件や石目が異なっても、グラフの概形は似たものになった(図-8, 9)。ただ擁壁面③④の分析結果示す図の450 nm～620 nmの部分は他の面と比べると反射率が低いので、他の大谷石よりも赤み強い傾向を示す(図-10, 11)。

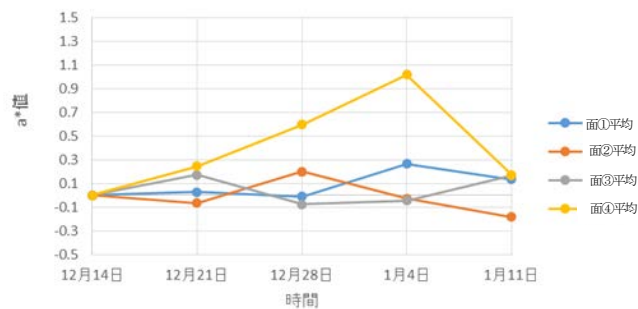


図-5 擁壁モデルの色調変化(平均値)

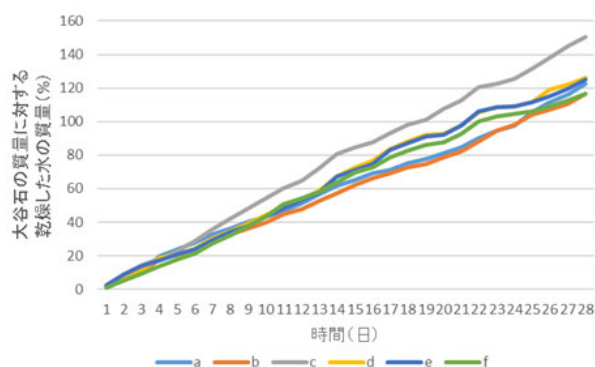


図-6 擁壁モデルを通過した水の量の質量比

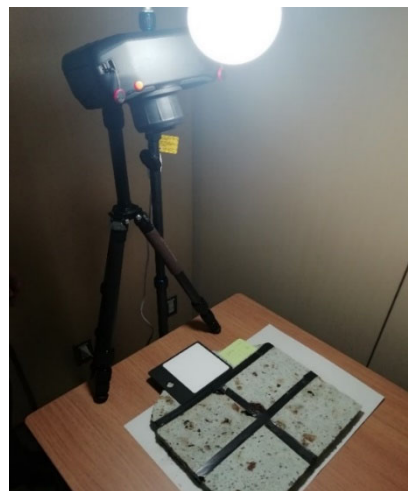


図-7 特殊カメラによる大谷石供試体の撮影の様子

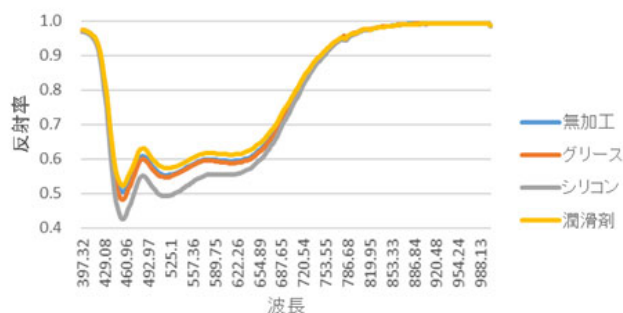


図-8 大谷石の波長ごとの反射率(細目)

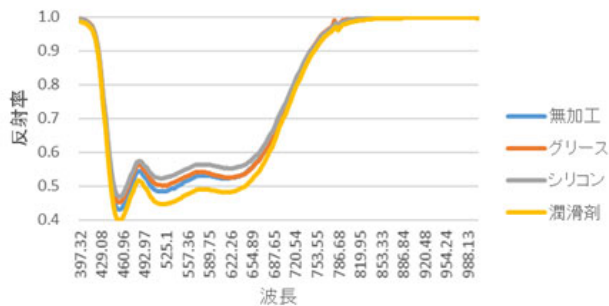


図-9 大谷石の波長ごとの反射率(中目)



図-12 雨で濡れた後の大谷石細目の様子(塗布後約4ヶ月経過)

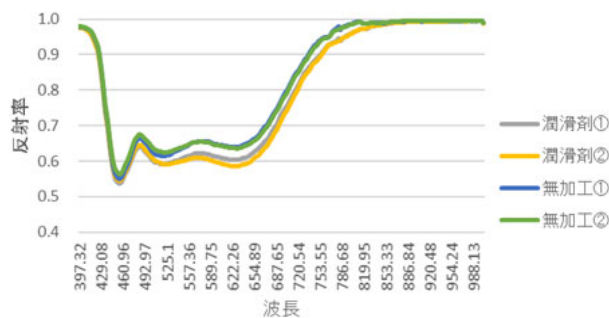


図-10 大谷石の波長ごとの反射率(擁壁モデル面①②)

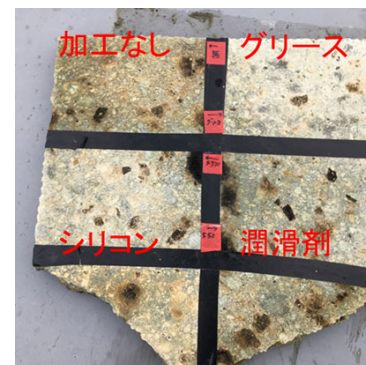


図-13 雨で濡れた後の大谷石中目の様子(塗布後約4ヶ月経過)

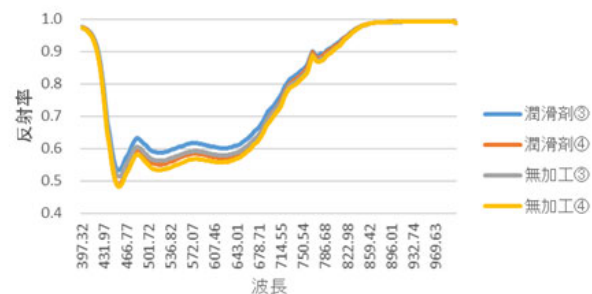


図-11 大谷石の波長ごとの反射率(擁壁モデル面③④)

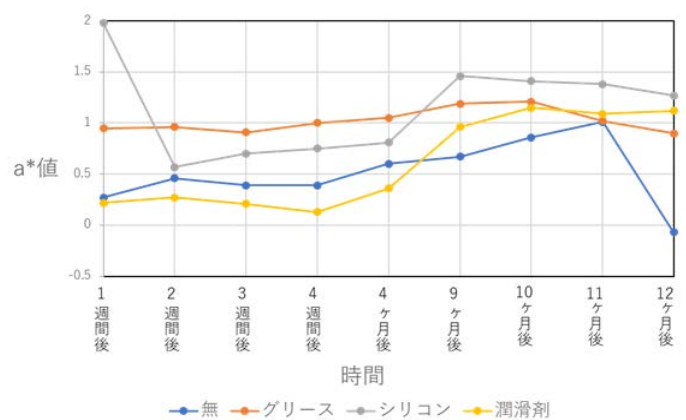


図-14 屋外に晒した大谷石細目表面の a^* 値の時間変化

(3)屋外における色調変化防止効果試験(試験3)

屋外に晒した大谷石の細目および中目の供試体を図-12および図-13に示す。防錆剤を塗布した大谷石供試体の表面において分光測定を行った結果、潤滑剤が細目及び中目ともに色調変化が最も小さい傾向を示す(図-14, 15)。4ヶ月未満の短期間であれば、潤滑剤がこの3種類の材料の中では色調変化防止に最も効果的である。これは潤滑剤に水置換性があることが理由として考えられる¹⁾。これは表面の色調変化した部分が、雨水によって洗い流されたことが原因と考えられる。また、潤滑剤を塗布した供試体の色調変化が進んでいる。これは潤滑剤が揮発したことが原因とも考えられる。しかしながら、図-15より大谷石中目の表面の色調変化の9ヶ月後の結果を見

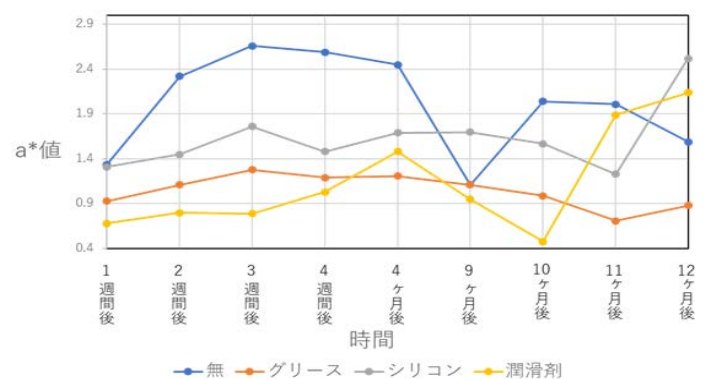


図-15 屋外に晒した大谷石中目表面の a^* 値の時間変化

ると、無加工の大谷石の α^* 値が大きく下がり、大谷石本来の色調に戻っている状況である。細目のシリコンスプレーも9ヶ月後にも同様の傾向が起こったと考えられる。グリースには細目及び中目共に同様な色調変化が進む傾向がみられない。図-15の結果から中目の10ヶ月後の潤滑剤の結果にも同様の現象が起きている。大谷石の匂いを確認したところ、細目及び中目の何れからも潤滑剤の匂いが残っていたので効果がまだ持続する可能性がある。さらに、乾燥した大谷石細目および中目の供試体の両方に霧吹きで蒸留水を吹きかけたところ、グリーススプレーとシリコンスプレーは表面で水を弾いていることが確認できた(図-12, 13)。これらの防錆材は、大谷石表面この結果も含めて防錆剤の効果の持続について調査する必要がある。

4. 考察

(1) 擁壁モデルの実験について (試験1)

擁壁モデルを構成する大谷石供試体の表面は、図-5より、分光測定の結果からも面④が最も色調変化が進んでいる。これは面②から浸み込んだ水分が大谷石の内部で色調変化の原因となる水酸化鉄(III)を溶かし、面④の表面近くで水分が蒸発した結果に析出した結果だと考える。また、1ヶ月後の無加工の大谷石供試体が2週間後より色調変化が小さくなっていたのは、表面の色が変化した部分が剥がれ落ちたことが原因と考える。これは大谷石表面を剥離させる原因となる gypsum (石膏) が析出したためである。これは、大谷石の主成分である clinoptilolite (沸石) からの Ca^{2+} と大谷石に元々含まれている SO_4^{2-} と外部から浸みこんだ水分により生成されたと推定される。潤滑剤を使用した大谷石も面④が最も色調変化していたが無加工の面④よりも色調変化の程度が小さかった。これは潤滑剤の水置換作用の効果により、短期的には、水分が大谷石表面の色調変化を抑えたと考えられる。さらに大谷石表面から剥落した小片の総質量を確認した結果、潤滑剤を塗布した大谷石の方がかなり小さかった(表-1)。また、これらの試料を対象にX線粉末回析試験を行った結果、無加工の擁壁モデルの石材表面からの剥落物には剥離の原因となる gypsum が多く含まれていた(図-16)が、潤滑剤を塗布した擁壁モデルの石材表面からの剥落物にはほとんど含まれていなかった(図-17)。既往の研究¹⁾では、潤滑剤の色調変化防止効果は、大谷石の表面に被膜を作り、水を大谷石の内部に入れないことで大谷石を風化から守る事を想定していた。しかしながら、本研究の実験で潤滑剤を塗布しても、無加工のものと同じように大谷石の内部に水が浸み込むことを許し(図-9, 10)、質量を増加させるが、色調変化を防ぐ効果を発揮しているということが明らかになった。

表-1 試験開始1ヶ月後の大谷石表面の剥落物の質量

	無加工	潤滑剤
破片(g)	2.033	0.738

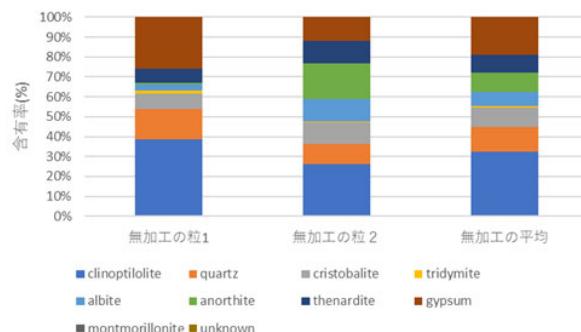


図-16 潤滑剤を塗布した大谷石から剥落した部分の定量分析結果と平均値(%)

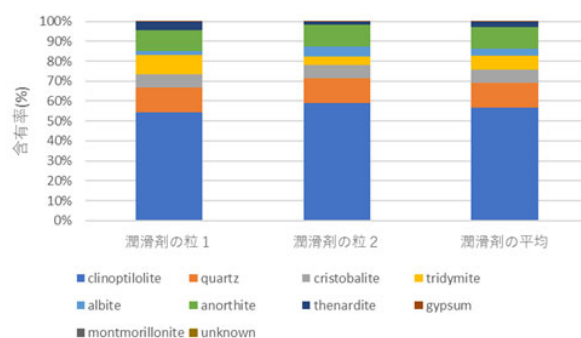


図-17 無加工の大谷石から剥落した部分の定量分析結果と平均値(%)

(2) 特殊カメラの画像処理による分析について (試験2)

大谷石供試体の表面反射光の波長は、400 nm 以下の波長帯と、700 nm 以上の波長帯の反射率が 1.0 に収束していて、判別対象の波長 484.23 nm の反射率がピークであれば、その岩盤材料は大谷石であるとほぼ判別できる(図-8~11)。また波長 780 nm の周辺にある反射率の極値の位置や有無が、大谷石の種類や状態を定量的に判別する指標になると考える。

(3) 屋外における色調変化防止効果試験 (試験3)

この度の実験では、中目、細目ともに一定の期間のうちは潤滑剤が最も色調変化の進行を遅らせる防止効果が高いことが分かった。それは潤滑剤が持つ水置換性の作用によるものである。しかしながら潤滑剤は他の防錆剤に比べて揮発性が高いため、9ヶ月程度すると効果が低下する傾向がある。完全に効果が失われるものか継続的な確認が必要である。また、油臭が残ってしまうことや、引火性があるケロシンを含んでいる。室内の内装な

どの用途で使用される大谷石に、油臭と引火性のある液体を使用することは難しい。今後はこれらの課題を解決できる潤滑剤の使用法を検討する。あるいは、これらの短所を補い、色調変化を防ぐことができる新たな材料の適用性を検討する。

5. まとめ及び今後の課題

(1) まとめ

本研究の試験1は、大谷石の水分の供給が主に起きる部分と蒸散が主に起きる部分を一つの大谷石内に設けることで、大谷石擁壁の構造を活用して、風化現象を再現した。浸透した水が表面に出て乾燥することが最も色調変化を進行させている事が確認できた。また、同じく表面で乾燥した水から剥離の原因となるgypsumが析出し、色調変化後の大谷石石材の表面が剥落し、新鮮な部分が露出することで、色調が新鮮な状態に戻る可能性があることが分かった。また、既往の研究¹⁾と同様に、潤滑剤を塗布すると一連の変化を遅らせることも確認できた。また試験2からは、対象が大谷石であることを判別するときに注目すべき波長と、その大谷石の種類や状態を判断する際に注目すべき波長を確認できた。本研究では大谷石供試体の特殊カメラで測定した反射率をもとに注目すべき波長のピークがあることや図-8~11の様な波長分布を示す傾向がある事を明らかにした。

試験3では、無加工のものと、グリースプレー、シリコンスプレー、潤滑剤をそれぞれ使用した大谷石供試体を1年間ほど屋外に設置した¹²⁾ものを継続的に調査した。その結果、大谷石は防錆剤を塗布することで、色調変化防止効果が得られることが分かった。使用した溶液で最も効果が高かったのは潤滑剤であり、水置換作用という特性を持つことが理由だと考えられる。また、4ヶ月ほど経過した後は色調変化が進んでいても、色が変化した表面が剥落することで色調が元の新鮮な大谷石表面

に戻ることが確認された。これは、色調変化の原因である gypsum が生成されるときに、発生する結晶圧によって表面を破壊することでもろくなり、大雨などで流れ落ちるからである。

また、試験3は、9ヶ月後に潤滑剤を塗布した中目の大谷石とシリコンスプレーを塗布した細目の大谷石の色調変化が大きく進んだ。これは潤滑剤やシリコンスプレーが揮発し、色調変化防止効果が薄れたことが考えられる。見た目でも確認できる変化だった。

(2) 今後の課題

現状では大谷石供試体の風化を防止するためのサンプルやデータの数に限られているので、より長く、多くの大谷石供試体から本研究で実施した試験に関するデータを集め、大谷石が風化の進行を止める可能性を上げることが今後の課題である。本研究から潤滑剤は、色調変化や大谷石の表面の剥落の原因である gypsum の生成を防ぐ効果を持つことが明らかになった。しかし、色調変化防止効果試験から潤滑剤は揮発性が高く、効果が11ヶ月ほどで弱まってしまうことが分かった。そのため潤滑剤の効果を長引かせるためのより効果的な使用法を検討することが今後の課題である。また、潤滑剤が gypsum の生成を防いでいるメカニズムの詳細を確認することも必要である。

参考文献

- 1) 清木 隆文, 中島 徹, 金井 圭汰: 大谷石風化現象の誘因と防止に関する検討, 第46回岩盤力学に関するシンポジウム講演集, 講演番号 45, 土木学会, pp.254-259, 2019.1.
- 2) 神保 南, 平間 勇輝, 飯村 淳, 清木 隆文: 環境要因に基づいた大谷石表面の剥離および変色に関する検討, 第45回岩盤力学に関するシンポジウム講演集, 土木学会, 2018.1.

CONSIDERATION TO QUANTIFICATION PROCESS OF COLOUR TONE CHANGE BY WEATHERING OF OYA TUFF AND COUNTERMEASURE FOR ITS SURFACE SPALLING

Tkafumi SEIKI, Kousuke ENOKI, Ryosuke TSURUTA and Jun IIMURA

Oya tuff which has been broadly used for material for architecture is quarried in Utsunomiya city, Tochigi Prefecture, Japan. However the surface easily change its color tone from greenish to brownish and spalls because of weathering. As the authors has tried to understand the mechanism of colour tone change and spalling, we carried out accelerating weathering test on miniature retaining wall. It may show us the effect of 3 kinds of anti-rust agents spraying on the wall models and other Oya tuff samples to preserve against weathering or let its progress delay. And we use special camera to quantify the color of the surfaces by wave length distribution analysis. Those results show that some of anti-rust agents make the weathering progress delay and help to understand weathering process of Oya tuff.