

旧葦塚製糸場に出土した明治初期石灰コンクリートの化学分析

前橋工科大学 学生会員 ○古泉 蒼使 前橋工科大学 正会員 佐川 孝広
富岡市教育委員会 片野 雄介 (有)毛野考古学研究所 南田 法正

1. はじめに

群馬県富岡市にある葦塚製糸場跡の発掘調査が平成28年12月より行われ、そこで石灰コンクリート、および砂漆喰と思われるものが出土した。

石灰コンクリートとは、石灰を結合材とするコンクリートであり、火山灰のようなガラス質物質と消石灰のポズラン反応により硬化する(水硬性)。一方の砂漆喰は、消石灰の炭酸化により硬化する材料である(気硬性)。

石灰コンクリートは、セメントが普及する以前、明治初期から後期にかけて利用された材料である。葦塚製糸場(明治9年)の他に、横須賀造船所(明治4年)、旧大阪府庁舎(明治7年)の跡地からも出土しているが、詳細な分析事例はほとんどない。

こうした古い建設材料の分析は、例えば当時に近い材料で歴史的建造物の補修を行うために古い材料の分析が必要とされる場合や、セメント系材料の化学的挙動を考える際の基礎的データとなる場合があるなど、有用なデータとなりうる。また、当時の地域の歴史や産業を理解する上でも重要であり、文化財の歴史的価値を高めることにも繋がる。

そこで本研究では、石灰コンクリートおよび砂漆喰を材料化学的な見地から各種の詳細な分析を行うことで、どのようなメカニズムで石灰系材料が建材として成立したかを明らかにする事を目的とした。

表1 試料一覧

試料	種別	器種
N1~5	石灰コンクリート	給水溝
N6~10	砂漆喰	煉瓦床下地
N11~13	石灰コンクリート	排水溝側壁

表2 分析項目の概要

分析項目	概要
強熱減量	結合水、脱炭酸量の測定
XRD	結合材および骨材鉱物の同定
XRF	結合材および骨材の化学組成の定量
TG/DTA	結合水、脱炭酸量の測定

2. 実験概要

(1) 分析試料

本研究では、出土位置と特徴の異なる13種類(石灰コンクリート8種、砂漆喰5種)を分析試料とした。表1に試料の一覧を示す。

分析試料のうち、砂漆喰については結合材である漆喰と砂から構成されるモルタル状の硬化体であるため、試料の一部を分取し、その全量を遊星ミルにて微粉砕して分析試料とした。

石灰コンクリートについては、粗骨材を含むコンクリート状の硬化体であることから、試料はハンマにて粗砕後、粗骨材部を取り除き結合材を多く含む部分を採取した。採取した試料は、鉄乳鉢にて骨材表面に付着した結合材を削ぎ落とし、0.15mmのふるい分けを行い、ふるい下を遊星ミルにて微粉砕して分析試料とした。また、別途、粗骨材部のみを分取して同様に微粉砕した試料も分析した。したがって、各石灰コンクリートは結合材部、骨材部の2試料が分析対象試料となる。

(2) 分析項目

分析項目は、強熱減量、粉末X線回折(XRD)、蛍光X線分析(XRF)、熱分析(TG/DTA)とした。分析項目の概要を表2に示す。

3. 実験結果および考察

(1) 砂漆喰の分析結果

図1にXRD測定結果を示す。全ての試料において、 $26\sim 27^\circ / 2\theta$ では砂の成分であるQuartz(石英)を、 $29\sim 30^\circ / 2\theta$ では漆喰の成分であるCalcite(石灰石)を検出した。試料によって漆喰と砂の比率がかなり異なっていた。

図2に強熱減量とCaO含有量の関係を示す。点線はCaCO₃の理論線である。このことから、砂漆喰の強熱減量はCaCO₃の脱炭酸に由来し、結合水は含有していないと考えられる。

図3に Al₂O₃ と CaO 含有量の関係を示す. 砂の割合が大きい N6, N7 の試料は CaO が少なく Al₂O₃ を多く含有しており, 漆喰の割合が大きい N8~N10 はその逆の結果となった. このことから, Al₂O₃ は骨材由来の成分と考えられる.

(2) 石灰コンクリートの分析結果

石灰コンクリートの Al₂O₃ 含有量の平均値は, 骨材が 11.6%なのに対し, 結合材が 11.4%と同程度であった. 砂漆喰とは異なり, この結果は石灰コンクリート結合材部での Al₂O₃ を固溶した C-S-H やアルミネート系水和物の存在を示唆するものと考えられる.

図4に石灰コンクリートの結合材・骨材における強熱減量と CaO 含有量の関係を示す. 結合材部を砂漆喰と比較すると, 同一 CaO 量での強熱減量は大きく, 石灰コンクリートの強熱減量は, 脱炭酸のみならず, 水和物の脱水による減量を含むと考えられる.

図5に砂漆喰 N10 の, 図6に石灰コンクリート N5 の TG 測定結果を示す. 砂漆喰の減量は 700°C 付近の 1 つの DTG のピークしか認められず, これは CaCO₃ の脱炭酸によるものと考えられる. 一方石灰コンクリートでは, 700°C 付近の脱炭酸による減量の他にも複数の DTG のピークが確認された. これは, アルミネート系水和物の脱水に由来すると考えられる²⁾.

4. まとめ

(1) 砂漆喰は, 漆喰と細骨材で構成され, 漆喰部はほぼ CaCO₃ のみで Al₂O₃ は含有しない.

(2) 石灰コンクリートの結合材部は, 結合水を有し, Al₂O₃ を固溶した C-S-H やアルミネート系水和物の存在が示唆された.

参考文献

- 1) 吉田夏樹: 明治7年に竣工した旧大阪府庁舎の基礎に見られた石灰コンクリート, GBRC, Vol.37, No.4, pp.29-37, 2012
- 2) Karen Scrivener, Ruben Snellings, Barbara Lautenbach: A Practical Guide to Macrostructural analysis of Cementitious Materials, p.195, 2016

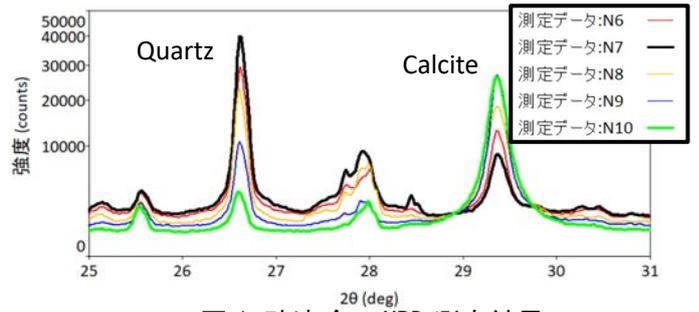


図1 砂漆喰の XRD 測定結果

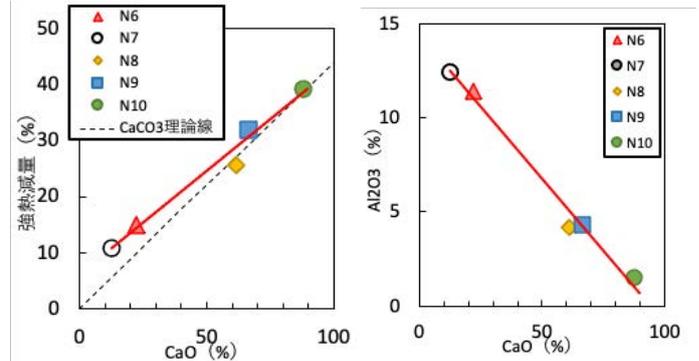


図2 強熱減量と CaO

図3 Al₂O₃ と CaO

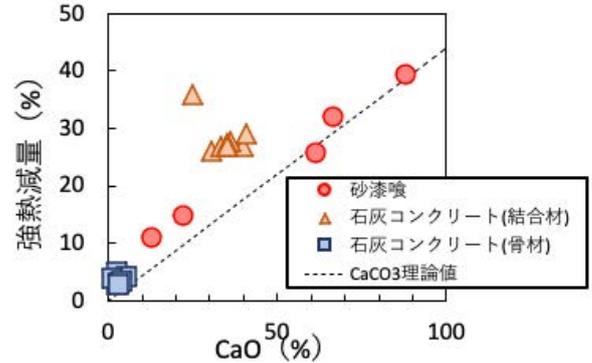


図4 石灰コンクリートの強熱減量と CaO 含有率

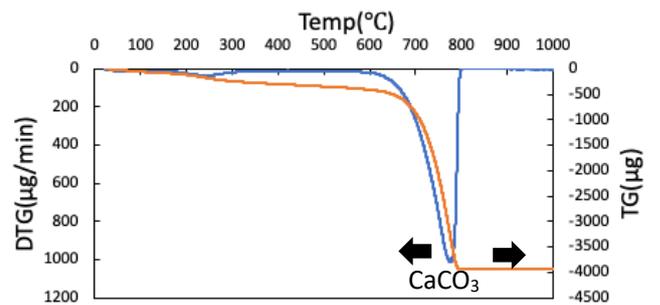


図5 砂漆喰 N10 の TG 測定結果

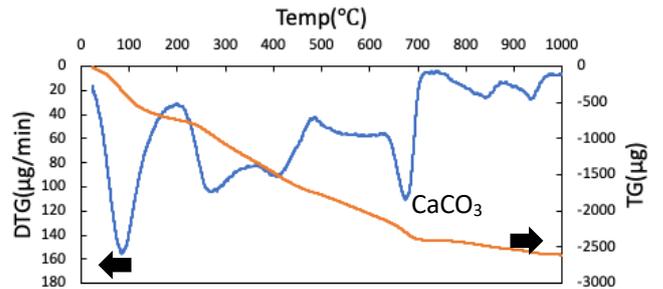


図6 石灰コンクリート N5 の TG 測定結果