

論文 ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物のモルタルの耐薬品性について

青木孝義*¹・伊藤憲雄*²・角舎輝典*³・宮村篤典*⁴

要旨：ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物の保存を目標に、使用されていたモルタルの推定された構成材料の容積比を中心とする調査計画を作成して、気中養生、及び炭酸化促進養生された消石灰モルタルの耐薬品性試験を行い、その重量と動弾性係数を測定して、モルタルの耐久性に関する基礎データの蓄積を試みた。レンガ粒径 0.6mm 未満を入れた試験体は 0.6mm 以上を入れたものより耐薬品性が高くなっているが、これは微細分のレンガが試験体内の空隙を埋め密実になっているためである。また、炭酸化促進養生した試験体は気中養生の試験体より耐薬品性が高いことがわかった。

キーワード：ハギア・ソフィア大聖堂、消石灰、モルタル、耐久性、耐薬品性、炭酸化

1. はじめに

近年、酸性雨 (PH5.6 以下の雨) による金属や建築物の腐食被害が北欧などのヨーロッパ各地、アメリカ北東部、カナダ東部などの広域で報告されている。日本においても 10 数年前から、コンクリートの内部に酸性の雨水が浸透することにより水酸化カルシウムが溶解し、炭酸カルシウムの結晶が陸橋やベランダ下面などに小さなつららのように見られるようになった。この被害は今後更に広い範囲に拡大していくと思われ、コンクリート系建物の劣化及び構造強度への影響が危惧されている。

ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物の保存を目標に行った前編までの研究では、1)使用されていたモルタルの構成材料の容積比を歴史的資料から推定し^{1),2)}、2)この容積比を中心とする調査計画を作成してモルタル、及びレンガ片 2 個とその間のモルタルで構成される組積造の試験体を作製して室内材料実験を行い、基本的な力学特性をあらかじめにした^{3),4)}。また、3)浸漬法による耐薬品性試験⁵⁾と 4)炭酸化促進試験⁶⁾を実施し、消石灰モルタルの

耐久性に関する基礎データの蓄積を試みている。

本研究では気中養生、及び炭酸化促進養生された消石灰モルタルとセメントモルタルの散布による耐薬品性試験を行い、その重量と動弾性係数を測定して、モルタルの耐久性に関する基礎データの蓄積を試みる。

2. 実験の概要

2. 1 モルタルの構成材料

消石灰 (気乾比重: 2.51) は岩手県北上産の市販品、細骨材 (表乾比重: 2.54, 吸水率: 2.90%, 粗粒率: 2.67) は宮城県阿武隈川流域産、レンガ破砕粒 (以下、レンガ粒またはレンガという) (SLBP, 粒径: 0.6mm 未満, 表乾比重: 2.67, 吸水率: 0.38%, SLB1, 粒径: 0.6mm 以上 1.2mm 未満, 表乾比重: 2.07, 吸水率: 19.03%, およびクラッシャーで砕いた際の粒度分布をもつレンガ CL2, 粒径: 5.0mm 未満, 表乾比重: 2.29, 粗粒率: 3.68) は市販品、普通ポルトランドセメント (気乾比重: 3.15) は秩父産セメントの市販品、練り混ぜ水は水道水を使用した。

*1 名古屋市立大学助教授 芸術工学部生活環境デザイン学科 工博 (正会員)

*2 宮城工業高等専門学校助教授 建築学科 (正会員)

*3 岐阜工業高等専門学校助教授 建築学科 工博

*4 名古屋市立大学教授 芸術工学部生活環境デザイン学科 工博

2. 2 モルタルの調合

試験体としては、前編の「ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物のモルタルの強度特性について」¹⁾の実験結果より、圧縮強度が高く歴史的資料からも推定された消石灰と細骨材の容積比 1:2.00 のモルタルにレンガの単一粒度を 2 水準として内割りで加えた組合せの調合、および粒度分布をもつレンガを内割りで加えた調合計画を作成した。すなわち、試験体としては消石灰のみのも (L1) と消石灰と細骨材に加えてレンガの容積比 1:2.00 における各レンガ粒径 (2SLBP, 2SLB1), 及びクラッシャーで砕いた際の粒度分布をもつレンガ (CL2) を加えたもの、消石灰モルタルとの比較のためのセメントモルタルの重量と動弾性係数に及ぼす影響をみるためのもの、計 5 種類を作製した。

モルタルの調合は表-1のとおりである。なお、実験には細骨材とレンガ粒径 0.6mm 以上は表乾状態、消石灰とセメント、レンガ粒径 0.6mm 未満は気乾状態のものを用いた。なお、歴史的資料には水の容積比に関する記述はみられないため、本実験では水量を施工性を考慮してフロー値 (130mm) により決定した。

2. 3 試験体とその養生

消石灰は気硬性であるため、消石灰モルタルの試験体は 4cm×4cm×16cm のセメントの試験方法 JIS R 5201 に従って作製した後、3 日で脱型して気中養生した。消石灰モルタルとの比較用として作製したセメントモルタルは、1 日で脱型して水中養生した。なお、試験体数は各試験項目に対して 3 本である。

2. 4 炭酸化促進養生

コンクリートの炭酸化に及ぼす環境因子として炭酸ガス濃度、温度および湿度があげられる。温度が上昇すれば炭酸化速度が速くなるが、その上昇の割合は 20~50℃の間ではあまり大きくないことが、また炭酸ガス濃度が大きくなれば炭酸化速度が速くなり、炭酸ガス濃度 3~10%の間ではその上昇の割合が大きいことが知

られている。湿度の影響については、一定養生の時、相対湿度 50~70%で炭酸化速度が最大で、70%以上では湿度が高くなるに従って炭酸化速度が小さくなり、100%ではゼロに等しいとされている^{7),8)}。

一般に二酸化炭素濃度は室外で 0.02~0.05%、室内で 0.1~0.3%程度とされているが、本実験では庫内の温度 25℃、相対湿度 65%、二酸化炭素濃度 5%の条件を設定し、恒温恒湿器に試験体を入れ、液化炭酸ガスを注入してその濃度が一定になるように攪拌し、恒温恒湿に保った状態で炭酸化促進試験を実施した。なお、気中養生は平均気温 23℃、平均相対湿度 80%、二酸化炭素濃度 0.042%の室内で行った。

前実験結果より余分な水分が蒸発するとみなされる材齢 28 日 (比重の反曲点)¹⁾より炭酸化促進養生を開始した。養生期間は 28 日間である。

2. 5 耐薬品試験方法

耐薬品性試験に用いた薬品は、硝酸とともに酸性雨に含まれる主成分である硫酸と、硫酸との反応性を比較検討するために消石灰と激しく反応する液体である塩酸の 2 種類である。短期間に反応の促進を促すために、モル濃度 10% (0.1mol/dm³) の溶液を使用した。ここでは、重量比よりも正確な濃度を計量できるためにモル濃度を採用した。

28 日間気中養生した消石灰モルタル 4 種類と同期間水中養生したセメントモルタルの計 5 種類をそれぞれ各 1 本、計 3 セット作り、モル濃度 10%の硫酸溶液、及び塩酸溶液を市販の噴霧器で 1 本の試験体に 20 回の吹き付けを実施した。1 回の吹き付けに必要とした薬品の量は、全 15 本の試験体に対して 500ml である。噴霧器による溶液の吹き付け後、ファンにより送風して試験体の乾燥を促進させた。溶液の試験体への吹き付けは毎日実施した。また、気中養生 28 日間に加え炭酸化促進養生 28 日間の計 56 日間養生したモルタルに関しても、同様の方法で耐薬品性試験を実施した。

表-1 モルタルの調合表 (1リットルあたり)

試験体	消石灰 (g/L)	砂 (g/L)	レンガ (g/L)	水 (cc/L)	水/消 石灰比 (%)	消石灰 の割合 (%)	容積比 消石灰： 細骨材	容積比 レンガ： 細骨材	レンガ 粒径 (mm)
L1	1054.4	—	—	580.0	55.0	100.0	1:0.00	0:0.00	—
2SLBP	516.8	784.4	274.9	382.2	74.0	32.8	1:2.00	1:3.00	<0.6
2SLB1	527.6	800.9	217.6	369.4	70.0	34.1	1:2.00	1:3.00	0.6<1.2
CL2	533.8	810.1	241.3	363.0	68.0	33.7	1:2.00	1:3.00	<5.0
セメント	*625.2	1005.2	—	406.4	**65.0	***38.3	1:2.00	0:1.00	—

*セメント (g/L) , **水/セメント比 (%) , ***セメントの割合 (%)

2. 6 測定項目と実験方法

耐薬品性に関する実験では、調合計画に基づいて作製されたモルタル試験体の塩酸溶液、及び硫酸溶液との反応過程で現れる変化を確認するため、試験体表面の反応、劣化状況の観察、重量、容積と動弾性係数の測定を耐薬品性試験経過日数 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 35, 42 日で行った。なお、気中養生 28 日間 (セメントモルタルについては水中養生 28 日間) の試験体については、さらに耐薬品性試験経過日数 49, 63, 91 日で同様の測定を行った。

動弾性係数試験は JIS A 1127 に従って実施した。消石灰の比重試験は JIS R 5210 に従って実施した。ただし、消石灰は気硬性で水と化学反応をおこさないため、ここでは鉱油の代わりに水を用いた。レンガ粒の比重試験および吸水率試験は JIS A 1109 に従って実施した。

3. 実験結果とその考察

3. 1 試験体表面の劣化状況の観察結果

塩酸溶液により消石灰モルタルの表面はざらざらになり内部のレンガや細骨材が見え、触れるとはがれて落ちた。劣化が進むにつれ表面は砂のように崩れると推測される。これに対して硫酸溶液によるモルタルの表面は、同様にざらざらに変化しているもののその速度は遅いことがわかった。また、表層部分に反応生成物が蓄積されている様子が試験体の色の違いにより確認された。一方、セメントモルタルの表面劣化は、塩酸溶液では消石灰モルタル同様ざらざらとしていたが、硫酸溶液では微細なクラックが生じているものの表面は滑らかで、耐薬品性試験前と大きな差はみられなかった。また、気中養生28日間に加えて炭酸化促進養生28日間した消石灰モルタルとセメントモルタルの表面劣化は、気中養生の試験体と同様の傾向がみられた。

表-2 硫酸溶液によるモルタルの重量、動弾性係数の変化

経過 日数	重量 (g)					動弾性係数 ($\times 10^3 \text{N/mm}^2$)				
	L1	2SLBP	2SLB1	CL2	セメント	L1	2SLBP	2SLB1	CL2	セメント
0	306.367	427.333	431.033	429.967	545.300	2.568	3.265	3.492	3.497	23.693
4	312.133	435.967	440.367	441.700	533.333	2.573	3.223	3.356	3.489	23.172
8	315.533	440.200	445.467	445.500	533.133	2.638	3.417	3.385	3.677	23.408
12	324.633	448.400	454.267	451.867	527.600	2.720	3.550	3.715	3.602	23.264
16	326.000	448.000	454.533	452.800	527.133	2.768	3.649	3.823	3.855	22.916
20	329.100	453.300	456.867	453.900	525.367	2.896	3.951	3.758	3.672	22.632
24	330.067	452.200	456.600	455.700	524.067	3.028	3.996	4.078	4.248	23.279
28	337.600	455.400	459.467	458.933	524.833	3.108	4.166	3.969	4.342	22.873
35	337.767	454.750	459.100	458.733	523.067	3.261	4.590	4.418	3.766	22.983
42	337.733	455.300	461.033	462.267	522.767	—	—	—	—	—
49	341.433	460.450	467.367	471.300	524.367	3.604	4.936	4.806	5.023	22.598
63	354.633	465.850	473.600	476.700	524.733	3.860	5.485	5.189	5.518	23.224
91	368.500	471.250	478.333	482.367	523.933	4.059	6.080	5.553	5.961	23.309

3. 2 重量と動弾性係数の変化

表-2から表-5に硫酸溶液と塩酸溶液による気中養生、及び気中養生28日間に加え炭酸化促進養生28日間の各試験体の耐薬品性試験経過日数と重量、動弾性係数の実験結果をそれぞれ示す。図-1から図-10はそれぞれモ

ルタルの耐薬品性試験経過日数に伴う重量と動弾性係数の変化傾向を示したものである。凡例中、-Cは気中養生28日間に加え炭酸化養生28日間の試験体の実験結果を示す。図から重量と動弾性係数(試験体の表層部分に反応生成物が蓄積され、初期値とほぼ同等か若干高い値を示

表-3 塩酸溶液によるモルタルの重量、動弾性係数の変化

経過日数	重量 (g)					動弾性係数 ($\times 10^3 \text{N/mm}^2$)				
	L1	2SLBP	2SLB1	CL2	セメント	L1	2SLBP	2SLB1	CL2	セメント
0	307.133	428.033	430.133	429.367	544.633	2.616	3.215	3.399	3.570	23.508
4	315.133	438.467	441.233	443.300	532.867	2.476	3.227	3.411	3.479	23.171
8	317.500	441.700	445.800	445.900	528.800	2.649	3.369	3.431	3.666	23.132
12	323.533	447.267	454.033	451.200	527.067	2.752	3.439	3.559	3.593	23.024
16	325.567	447.133	450.500	451.033	525.833	2.569	3.610	3.196	3.474	23.140
20	327.100	448.933	455.433	453.000	524.300	2.738	3.716	3.632	3.797	22.188
24	325.700	448.833	455.900	452.900	523.300	3.019	3.928	3.715	3.753	22.867
28	329.567	452.267	460.000	457.767	523.900	2.923	3.908	3.746	3.898	24.224
35	329.333	450.800	458.300	457.433	522.200	3.239	4.018	3.633	3.822	23.023
42	338.933	455.100	463.533	463.567	522.300	-	-	-	-	-
49	342.467	459.633	465.933	467.167	522.667	3.428	4.505	3.969	4.215	22.817
63	351.633	462.600	471.933	473.367	522.700	3.497	4.698	4.096	4.154	23.058
91	357.467	464.300	472.533	475.867	521.367	3.732	4.744	4.641	4.698	23.266

表-4 硫酸溶液による炭酸化促進したモルタルの重量、動弾性係数の変化

経過日数	重量 (g)					動弾性係数 ($\times 10^3 \text{N/mm}^2$)				
	L1-C	2SLBP-C	2SLB1-C	CL2-C	セメント-C	L1-C	2SLBP-C	2SLB1-C	CL2-C	セメント-C
0	374.633	457.867	462.933	467.433	521.567	6.463	7.329	7.917	7.980	21.089
4	383.133	467.033	472.767	477.233	527.267	6.544	7.757	8.369	8.382	20.868
8	382.400	466.433	472.167	475.200	525.400	6.762	8.200	8.529	8.875	20.821
12	388.733	469.833	476.833	481.700	527.567	6.865	8.316	8.853	9.129	21.464
16	385.567	468.333	474.833	479.533	528.900	6.915	8.347	9.030	9.086	21.199
20	388.867	471.600	478.400	483.200	531.967	7.028	8.617	9.154	9.394	21.236
24	389.600	472.500	478.700	483.967	532.933	7.050	8.750	9.549	9.376	20.787
28	390.767	473.967	481.267	485.633	533.333	7.164	8.840	9.373	9.611	21.542
35	390.000	473.467	480.500	485.733	533.700	7.269	8.989	9.626	9.842	21.841
42	391.000	474.233	480.767	487.433	533.633	7.273	9.092	9.466	10.096	21.866

表-5 塩酸溶液による炭酸化促進したモルタルの重量、動弾性係数の変化

経過日数	重量 (g)					動弾性係数 ($\times 10^3 \text{N/mm}^2$)				
	L1-C	2SLBP-C	2SLB1-C	CL2-C	セメント-C	L1-C	2SLBP-C	2SLB1-C	CL2-C	セメント-C
0	373.933	458.367	462.533	467.400	523.267	6.675	7.398	8.095	8.111	21.454
4	382.100	466.033	472.767	481.367	528.167	6.790	7.717	8.336	8.532	21.281
8	382.033	468.500	474.267	482.467	529.633	6.878	8.018	8.542	8.730	21.240
12	385.367	473.000	478.333	485.567	531.433	6.897	8.021	8.621	8.871	21.425
16	383.467	469.833	474.700	481.500	530.667	6.912	8.159	8.653	8.866	21.368
20	387.233	471.967	476.400	482.933	529.167	6.974	8.228	8.720	9.021	21.414
24	383.800	470.367	474.667	482.567	530.867	7.033	8.360	8.799	9.037	21.571
28	384.167	470.900	474.900	482.867	531.067	7.055	8.312	8.536	9.041	21.526
35	383.467	470.700	475.800	485.433	532.500	7.141	8.397	8.912	9.112	21.815
42	383.400	470.600	475.567	485.167	533.200	7.142	8.419	8.290	9.163	21.805

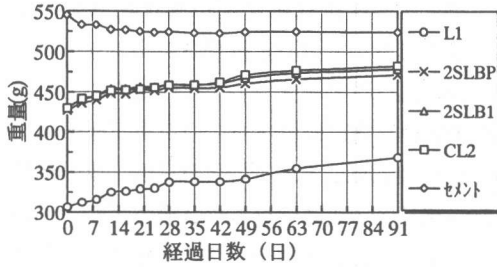


図-1 重量の変化 (硫酸：気中)

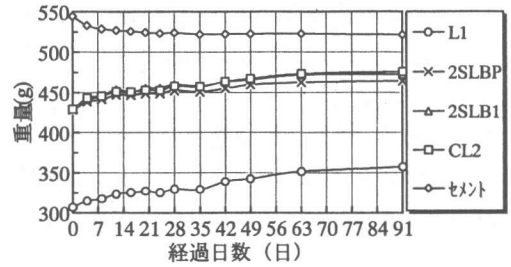


図-2 重量の変化 (塩酸：気中)

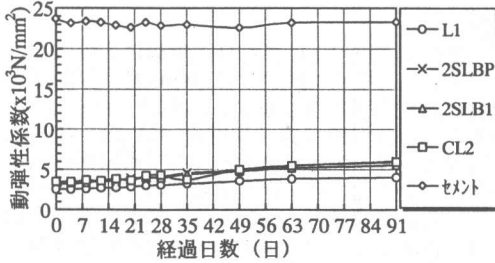


図-3 動弾性係数の変化 (硫酸：気中)

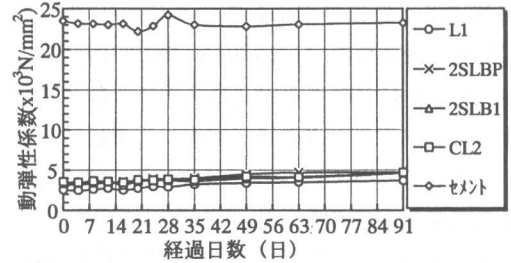


図-4 動弾性係数の変化 (塩酸：気中)

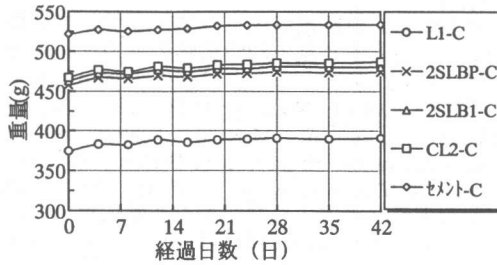


図-5 重量の変化 (硫酸：炭酸化)

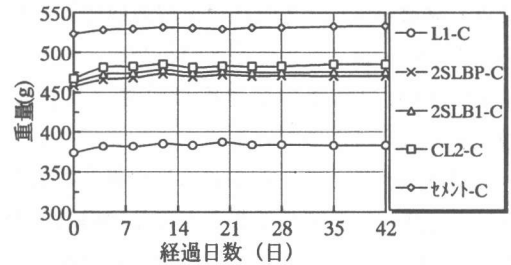


図-6 重量の変化 (塩酸：炭酸化)

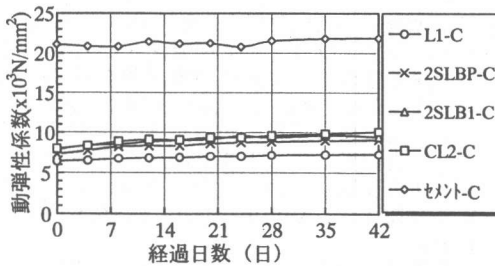


図-7 動弾性係数の変化 (硫酸：炭酸化)

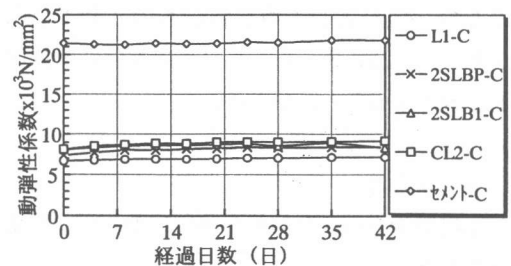


図-8 動弾性係数の変化 (塩酸：炭酸化)

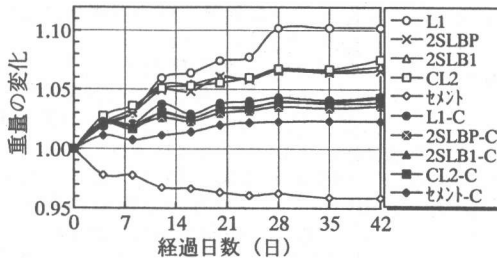


図-9 硫酸による重量の変化

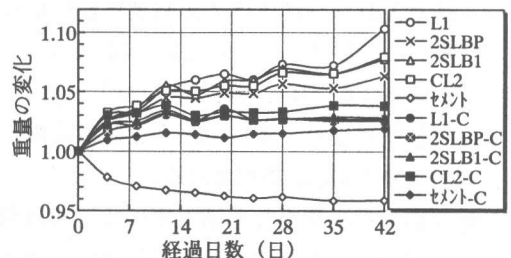


図-10 塩酸による重量の変化

している)の変化傾向が[L1], [2SLBP, 2SLB1, CL2], [セメント]の3種類に分類できることがわかる。これはモルタルの構成材料の違いによるものである。また、気中養生のセメントモルタルの変化傾向は他と異なっているが、これは含水分の表層部分からの乾燥に伴って重量が一旦小さくなるためである。

重量の増加に注目した場合、気中養生で塩酸溶液による変化率は消石灰のみのもの(L1, ○印)が16.4%でCL2(10.8%), 2SLB1(9.9%), 2SLBP(8.5%)の順に増加割合が小さくなっている。これからレンガ粒径に比例して重量の変化率が大きくなっていることがわかる。同様の傾向は硫酸溶液でもみられ、L1が20.3%でCL2(12.2%), 2SLB1(11.0%), 2SLBP(10.3%)の順に増加割合が小さくなっている(図-9, 図-10)。また、硫酸溶液による反応は塩酸溶液による反応より11%~24%大きいことがわかる。一方、動弾性係数の増加の変化率は重量とは逆に2SLBPが大きくなっている。

炭酸化促進養生した試験体は気中養生の試験体よりa)重量、動弾性係数ともにその増加の変化傾向は緩やかであること、b)消石灰モルタルの動弾性係数は全般的に高くなるが消石灰のみのもの(L1)とレンガを含むものとで差が広がること、c)セメントモルタルの動弾性係数は逆に低くなるということがわかる。

4. まとめ

本研究で得られた結果を列記すると以下のようになる。

- 1) 前編の実験結果よりレンガ粒径 0.6mm 未満を入れた試験体はその強度特性が優れていることがあきらかになっているが¹⁾、耐薬品性も同様に高いことがわかった。
- 2) 実験結果より、消石灰モルタルは塩酸より硫酸に弱いと推測される。
- 3) 炭酸化促進養生した消石灰モルタルは気中養生のものより耐薬品性に優れていることがわかり、炭酸化という強度促進効

果によって酸性雨による劣化速度を遅らせることができると推測される。

今後は、ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物に使用されている消石灰モルタルの耐久性に関して、凍結融解試験、及び炭酸化、耐薬品性、凍結融解の複合環境実験を行い、保存修復のための基礎データの蓄積を試みる予定である。

謝辞

本研究を実施するにあたり、実験にご協力をいただきました東北工業大学の遠藤拓君、平間福実大君に感謝の意を表します。本稿は、平成 8~9 年度文部省科学研究費「基盤研究(A)(2)」補助金(研究代表者：伊藤憲雄)と鹿島学術振興財団研究助成(研究代表者：青木孝義)の一部により進められた研究成果の一部である。なお、追加実験には名古屋市立大学芸術工学部構造実験室を用いたことをここに付記する。

参考文献

- 1) 青木孝義, 伊藤憲雄: ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物のモルタルの強度特性について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.2, pp.1523-1528, 1996.7
- 2) R. A. Livingston, "Materials Analysis of the Masonry of the Hagia Sophia Basilica, Istanbul", Proc. of STREMA Symp., pp.15-31, 1993 (TGA 解析よりハギア・ソフィア大聖堂に用いられているモルタルの容積比は, ウィトルーウィウスの『建築書』に示されている消石灰 1, 砂 2 の割合に非常に近いという結果が報告されている。)
- 3) 青木孝義, 伊藤憲雄, 角舎輝典, 日高健一郎: ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物のモルタルの強度と弾性係数, 構造工学論文集, Vol.43B, pp.635-640, 1997.3
- 4) 青木孝義, 伊藤憲雄, 角舎輝典: ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物のモルタルの変形について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.2, pp.1671-1676, 1997.6
- 5) 伊藤憲雄, 青木孝義, 角舎輝典: ハギア・ソフィア大聖堂を中心とした歴史的建築物のモルタルの性状について(その 4 耐薬品性試験), 日本建築学会大会学術講演梗概集, A-1, 材料施工, pp.1073-1074, 1996.9
- 6) 青木孝義, 伊藤憲雄, 角舎輝典: ハギア・ソフィア大聖堂を中心とする歴史的建築物のモルタルの炭酸化による強度発現への影響, 構造工学論文集, Vol.44B, pp.471-476, 1998.3
- 7) 岸谷孝一, 西澤紀昭他編, 和泉意登志, 喜多達夫, 前田照信: コンクリート構造物の耐久性シリーズ 中性化, 技報堂出版, 1990
- 8) 無機マテリアル学会編: セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 技報堂出版, 1995.11