

熱伝導率による無機造形文化財の劣化度の定量的評価法の開発

西山 要 一*・林 國 郎**

Development of Quantitative Estimation Method for Determining Degradation in Level of Inorganic Cultural Properties by Means of Thermal Conductivity Measurements

Youichi NISHIYAMA and Kunio HAYASHI

要 旨

無機造形文化財の保存・修復に当たって、それらの劣化（風化）の程度を正確に把握しておくことは極めて重要である。本研究では、風化作用でおこる固体材料の内部構造や構成成分の変化が鋭敏に反映される熱伝導率により、石造物や建築用材料（レンガや壁など）のような無機造形文化財の劣化度を定量的に評価する方法を開発した。穿孔が可能な被測定物に対して、その表面から中心部の熱伝導率が測定できるニードルプローブを用いることにより、固体材料の表面劣化度の評価が可能になった。さらに、ノート型パソコン、携帯型電圧計、及び特注の電流発生器から構成された可搬型の熱伝導率測定装置と平面加熱型プローブにより、文化財に損傷を与えることなく劣化度の“その場”評価が可能になった。

1. 緒 言

アンコール遺跡群、パルテノン神殿、ケルン大聖堂、敬天寺十層石塔などにみられるように、近年の自然環境の悪化による石造物や建築物など無機造形文化財の急速な劣化（風化）は憂慮すべき問題であり¹⁾、早急に保存処理を必要とするものが世界的に多数存在することは周知の通りである。これらの文化遺産を保存処理するためには、その現況、すなわち劣化の進行程度を正確に知ることは極めて重要であるが、これまで必ずしもそれが的確に行われてきたとは言い難い。

本研究は、この劣化度の評価を、固体内部の組織や構造の変化が鋭敏に反映される物性値の一つである熱伝導率の測定値の変化を通して定量的に行うことを目的としたもので、まずその可能性について検討し、続いて冒頭に挙げた“その場”測定が不可欠な石造建築物や摩崖仏などの評価を可能にする可搬型の熱伝導率測定装置の試作を行い、有用な結果がえられたので報告する。

平成14年9月27日受理

*文学部文化財学科 **元同研修員、現（財）谷川熱技術助成研究共同研究員

2. 劣化度の定量的評価法としての熱伝導率の有効性

一般に、年月を経た石造物や建築用レンガ類などの無機造形物は、それを構成している1) 鉱物の加水分解、鉄化合物の酸化、有機物と微生物による還元などの化学的要因、2) 塩類析出、凍結融解による亀裂進展などの物理的要因、3) 表面に着生した地衣類、藻類などが分泌する有機酸や毛根で進む土壌化などの生物的要因によって内部組織が破壊されていく²⁾。このような内部組織の変化は一般に風化現象と呼ばれ、表面剥離に始まり最終的には造形物全体の崩壊につながる。造形物の損傷の進行度は、打音の変化からある程度推定できるものの、それを定量的に評価できる方法は現在のところ確立されていない。

風化現象のような内部組織の変化が反映される物理量には弾性率³⁾などがあるが、それをより鋭敏に反映するものとして、熱伝導率が挙げられる。熱伝導率は物質内の熱の移動量を決定している物性値で、次のように定義される⁴⁾。

図1に示すような初期温度 θ_0 (K) に保たれた厚さ L (m)、断面積 A (m²) の平行平板の表面Iを θ_1 の温度に曝したとすると、表面Iの温度は時間 t (h) の経過と共に上昇し、熱は平板に流れ込んでいく。それによって、平板の温度は徐々に上昇するが(平板内の曲線は時間の経過によって形成される温度分布を示す)、その全てが平板内に蓄積される t_2 以降は、通過熱流によって平板表面IIの温度も上昇し始める。しかし、平板表面IIより外部に放散される熱 Q_{out} が平板への入熱 Q_{in} と等しくなる時間 t_n までは、なお平板内に熱の蓄積が進む。十分に時間が経過した t_n 以降は、平板表面I、およびIIの温度が一定の θ_1 、および θ_2 になり、平板内部のどの場所における温度勾配も等しくなる。このような状態を定常状態と称し、理想的には $Q_{in}=Q_{out}$ となる。

上述のような熱平衡状態が達成された場合、平板を単位時間に流れる熱量 Q (W) は、断面積 A と、平板内の温度勾配 $(\theta_2 - \theta_1)/L$ に比例する。この関係を式で表せば次のようになる。

$$Q = -\lambda A \frac{\theta_2 - \theta_1}{L} \quad (1)$$

上式の λ (W·m⁻¹·K⁻¹) は比例定数であり、これが熱伝導率と呼ばれるものである。

この熱伝導率は物質特有の値であり、単結晶やガラスではそれぞれ固有の値をとるが、種々の鉱物で構成される岩石などは2成分以上の複合体であるため、その熱伝導率は一義的に決まるものではなく、固体を構成する成分の熱伝導率とその構成比率(体積百分率)に大きく支配される⁵⁾。

例えば、自然界に存在する鉱物の熱伝導率は、表1⁶⁾に示したように、気孔率によって大きく

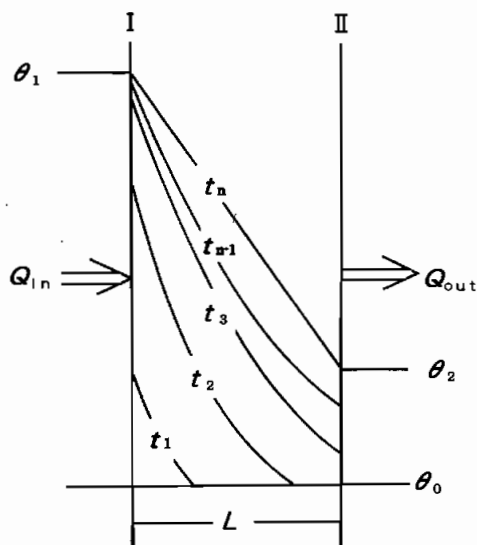


図1. 熱流によって平行平板内に形成される温度分布

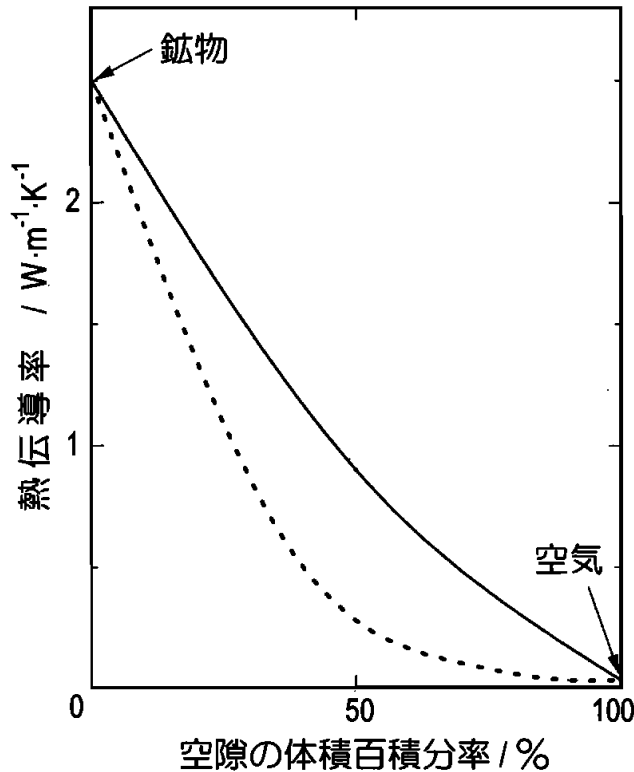
異なるが $1 \sim 4.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度で大きい。これらに比べて、空気のそれは約 $0.03 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ で極めて小さいので、鉱物中の気孔率（固体中に占める空隙の体積百分率）がわずかでも増加すると、図 2 からわかるように全体の熱伝導率は急減する。

前述のような要因により、岩石を加工した石造物やそれを原料とした造形物の経年劣化でおこる現象は、内部組織の劣化による気孔率の増加に他ならないので、その熱伝導率に大きく反映されることになる。

以上のことから、熱伝導率の測定値の変化を通しての造形物の劣化度の定量的評価が十分に可能であると考えられるので、まず、それを立証する基礎実験を行った。

表 1. 各種岩石の熱伝導率

種類	熱伝導率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} / \text{K}^{-1}$)			
	1	2	3	4
砂岩	←————→			
泥岩	◊			
頁岩	←————→			
石灰岩		↔		
粘板岩		↔		
流紋岩			↔	
安山岩	←————→			
凝灰岩	←————→			
花崗岩			↔	
閃緑岩	◊			
片岩	←————→			
片麻岩	←————→			



実線：鉱物が連続層の場合、 点線：空気が連続層の場合

図 2. 鉱物—空気の体積百分率と熱伝導率の関係

3. 劣化度の定量的評価に関する基礎実験

3.1 試料の調製

石造物を対象とした実験に用いた試料は、和泉砂岩（見掛け気孔率 p : 4.8%）と大谷石（凝灰岩、 p : 9.3%）の2種類の石材である。

劣化造形物のモデル材料の作製には、酸化アルミニウムと信楽粘土を所定の配合比に調製した混合粉末を用いた。

まず、各石材から、 $50 \times 50 \times 50 \text{mm}$ の立方体試料をダイヤモンドカッターで採取し、絶乾質量を測った後、1) デシケーター内に設置した水槽に各試料を浸漬し、24時間減圧して開孔気孔内に水を含浸させた。得られた飽水試料を、湿度を調整したデシケーター内で減湿乾燥し、逐次質量を測定して含水率を求め、熱伝導率の含水率依存性を調べる試料とした。2) 250°C に保持されたオープンで30分間加熱した試料を水中で急冷する操作を繰り返し、人為的に試料の内部組織に損傷を与えて、熱伝導率に及ぼす組織劣化の影響を調べる試料とした。

次に、熱伝導率の種々異なる板状の積層試料を以下の方法で作製した。1) 酸化アルミニウム-信楽粘土混合粉末に少量の水を加えて混練し、 $12 \times 60 \times 60 \text{mm}$ の平板に成形・乾燥したものをそれぞれ2枚ずつ作製し、次に述べる方法で熱伝導率を測定した。2) 各1枚の試料の中心に後述のニードルプローブを挿入する細孔を施し、熱伝導率の測定値の小さいものから順に図3のように積層した。ここで、熱伝導率の最も小さい試料が大気に触れている面を、積層試料の表面と呼ぶことにする。

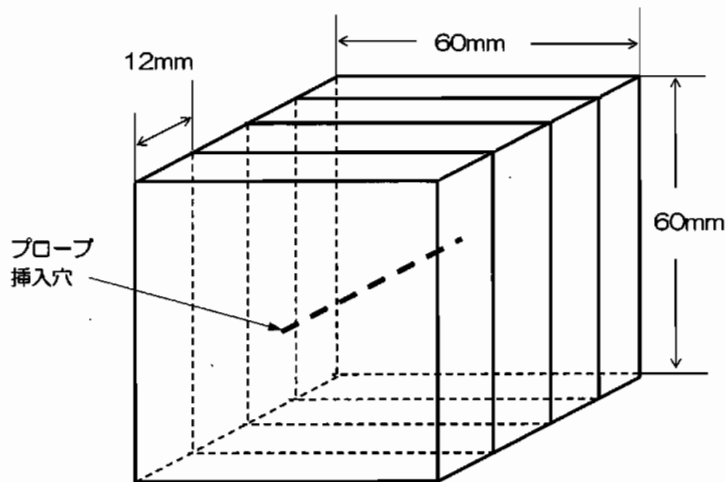


図3. ニードルプローブによる熱伝導率測定用積層試料

3.2 熱伝導率の測定

熱伝導率は、試料を通過する熱量と温度勾配がわかれば、(1)式から簡単に算出される。しかしながら、熱伝導率の定義で述べた熱の平衡状態を実際の測定において達成することは、外部から試料端面への熱の流入出を阻止することが極めて困難であるため、必ずしも容易なことではな

い。

そこで、本研究では耐火レンガの熱伝導率測定法として確立されている非定常熱線法⁷⁾を用いて行った。一般に非定常状態での測定では熱拡散率しかえられず、別に測定した比熱容量と密度から計算によって熱伝導率を求める必要がある。ところが、ここで用いる非定常熱線法は、図4に示すように2個の試料の中央に熱の供給源となる金属抵抗線（熱線と称す）を挟み込み、これより試料内に既知の熱量（W）を放散させた際の熱線近傍の温度の時間的変化を解析することにより、熱伝導率を直接求めることができるもので、熱伝導率は次式を用いて算出される。

$$\lambda = 0.183 \frac{I^2 R}{\Delta \theta} \cdot \text{Log} \frac{t_2}{t_1} \quad (2)$$

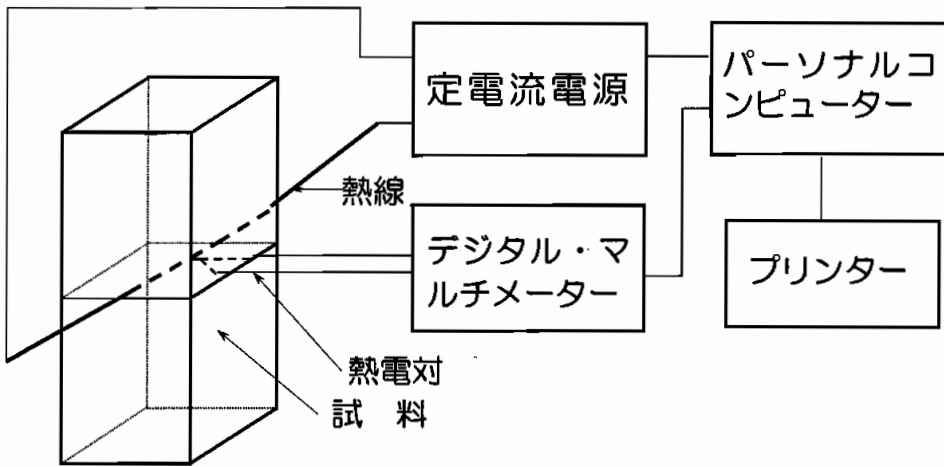


図4. 熱伝導率測定装置の概要図

ここで、 I (A) は図4中の定電流発生装置から電気抵抗値が R ($\Omega \cdot \text{m}^{-1}$) の熱線に流した電流値で、 $\Delta \theta$ (K) は通電開始からの時間 t_1 および t_2 の間に上昇した熱線の温度である。

3.3 ニードルプローブの作製

被測定物に微小径の穿孔が許される場合には、表面から内部に向かっての熱伝導率の変化を測定することによって、劣化層の定量が可能になる。そのための測定プローブの試作を行った。まず、外径0.8mmの金属管に熱線（直径0.17mmのコンスタンタン線を3本縫り合わせたもの）と、同径のK熱電対（クロメル線-コンスタンタン線）を挿入した。次に、金属管の先端で熱線をハンダ付けすることにより、金属管自身が熱線への電流供給用導線となるようにした（図5）。また、熱線の上昇温度を測定する熱電対の接点は、金属管の先端から15mm離れた位置にくるようにした。このプローブを積層試料へ挿入し順次移動すれば、任意の位置の熱伝導率の測定が可能である。

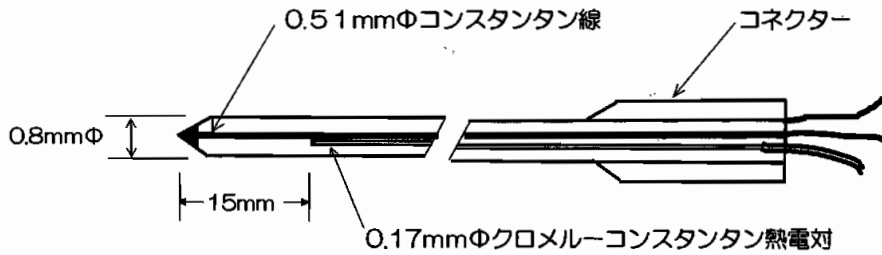


図5. ニードルプローブの概要図

3.4 測定結果と考察

3.4.1 石材の熱伝導率の含水率依存性

図6は、固体材料の熱伝導率はその構成成分によって大きく変化する例として、和泉砂岩の熱伝導率の含水率依存性を示したものである。図より、含水率が1.5mass%を超えると熱伝導率は急増することがわかる。

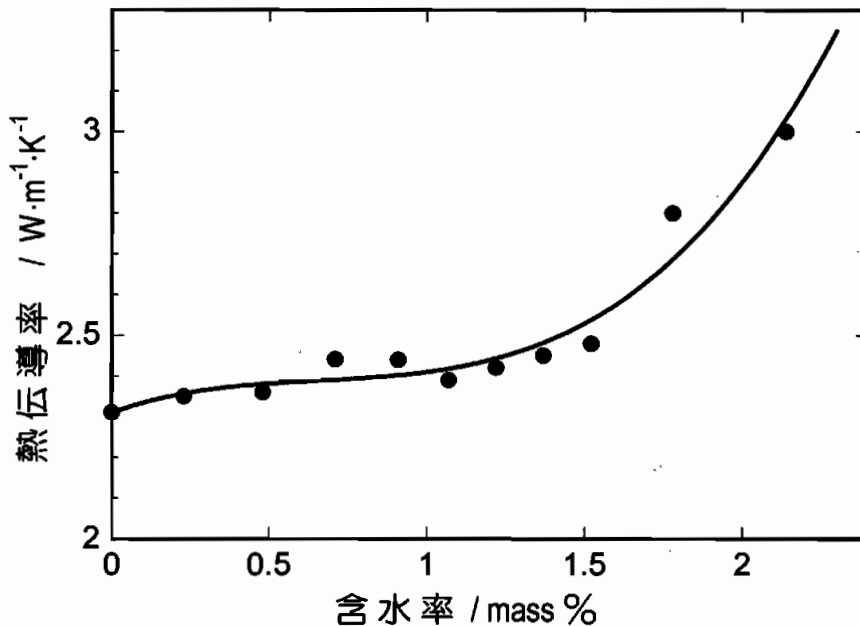


図6. 和泉砂岩の熱伝導率の含水率依存性

一般に、石材などの固体材料はそれを構成する結晶や非晶質のような固相と、気孔（空隙）や亀裂などの気相から成る複合体である。本実験で用いた和泉砂岩のような見掛け気孔率が5%以下の岩石では、試料を貫通するような亀裂がない限り、図7のように気孔は独立して存在している。このような固相-気相混合系の表面に温度差があると、高温側から低温側に向かって、その流れと平行した連続するA) 固相、B) その流れに垂直な固相→気相→固相→の2つの伝導経路を通して熱は移動する。

このような伝導経路を模式的に示したのが図8である。各伝導経路を通して移動する熱量は、

各々の経路 a_1 から a_n 、および b_1 から b_n の総和、 Σa_i 、および Σb_i で表される。この場合の固相は石材を構成する鉱物であり、気相は空気である。含水率が増加しても石材の微細組織には変化はないので、伝導経路 (A) の幅 Σa_i は変化しない。従って、この伝導経路の熱伝導率への寄与はないが、低熱伝導性の空気が高熱伝導性の水 ($0.6W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) によって置換されると、含水率が小さい間 ($\sim 1.5mass\%$) は伝導経路 (B) の気相が空気-水の混合系になるものの、それらが伝熱方向に対して垂直であるため、全体の熱伝導率には大きな影響を及ぼさない。

含水率が $1.5mass\%$ を超えると、空気相も徐々に水で置換され、この経路の水の占める割合が増加するに伴ってその寄与が増大する結果、全体の熱伝導率が増加する。本実験では、減圧含浸を行っているのでわずかではあるが連続化した微細亀裂が水と置換していれば、その水が熱伝導率に大きな影響を及ぼす要因となる伝熱方向と平行に連続した伝導経路を形成することになるの

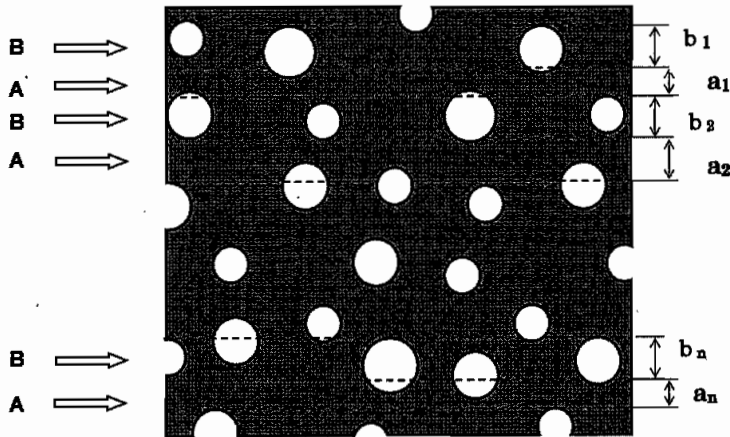


図 7. 固体の内部構造の模式図

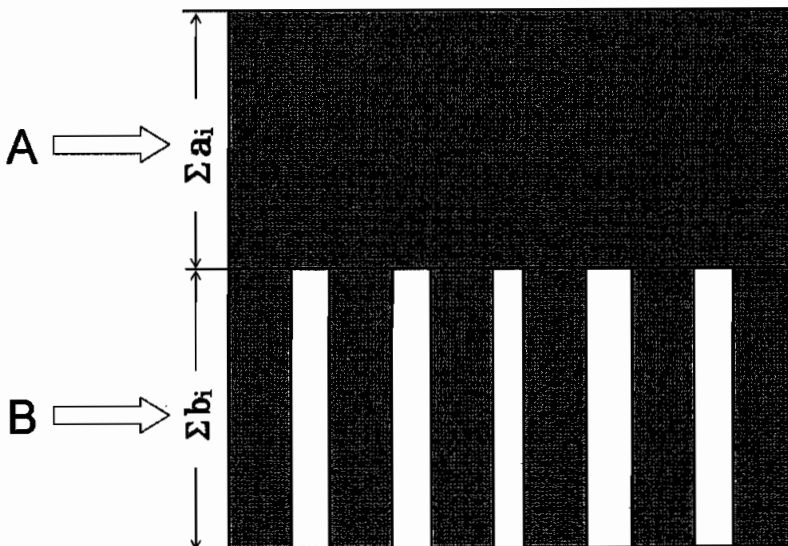


図 8. 固体内の熱の伝道経路の模式図

で、これらの要因が相俟って図6にみられるように、高含水率域で熱伝導率が増加したものと考えられる。

このように、熱伝導率には構成相の変化が鋭敏に反映されるので、熱伝導率の測定は、固体材料の構成成分の変化を知る上で有効な手段となり得る。

3.4.2 石材の内部構造が熱伝導率に及ぼす影響

図9は、造形物の組織劣化が熱伝導率に及ぼす影響を調べるために、急熱・急冷（熱衝撃）を繰り返して内部組織に損傷を与えて調製した試料の熱伝導率を測定し、それを熱衝撃回数に対してプロットしたものである。この図より、未処理の砂岩の熱伝導率は、凝灰岩のそれより大きいことがわかるが、これは構成鉱物の違いよりも見掛け気孔率の差に起因したものと考えられる。これらの試料と最大20回の熱衝撃を与えた試料の見掛け気孔率に有意差は認められなかったが、熱伝導率には熱衝撃回数の増加に伴って大きな低下がみられた。また、両試料の熱衝撃回数と熱伝導率の間には、酷似した関係のあることがわかった。これは、試料内部に存在する気孔から熱衝撃によって微細な亀裂が発生するが、それに伴う気相量の増加よりも、発生した亀裂が前述のA)の経路を通る熱流を遮る要因になり、その結果、図10に示すように熱伝導率に大きな影響を及ぼす Σa_i が減少し、その分、熱伝導率を低下させる Σb_i が増加したためであると考えられる。このことから、固体材料の内部組織に変化があれば、それが熱伝導率に顕著に反映されることを確認できたので、石材等の風化という経年変化による組織劣化の程度を、その熱伝導率の測定値の変化を通して定量化できる可能性がみいだされた。

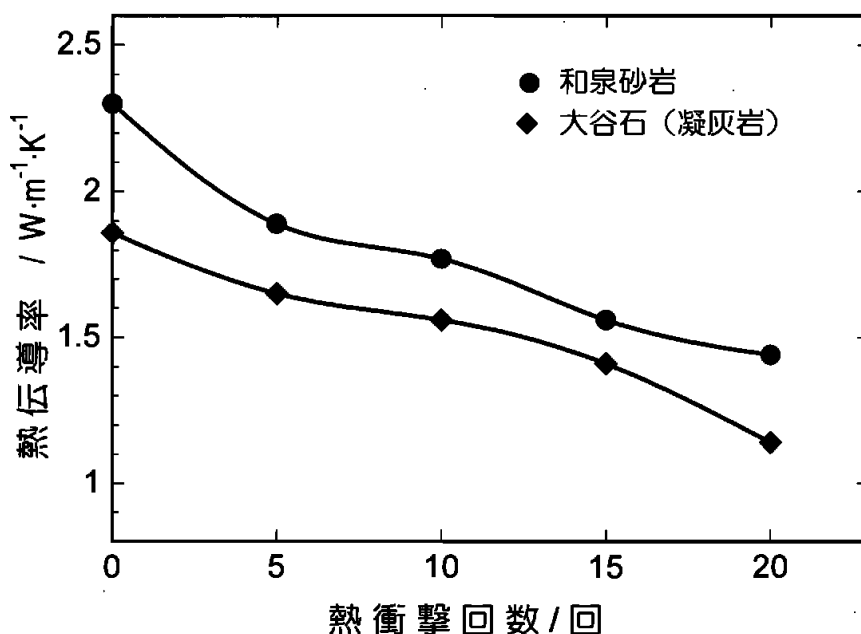


図9. 内部構造の変化が熱伝導率に及ぼす影響

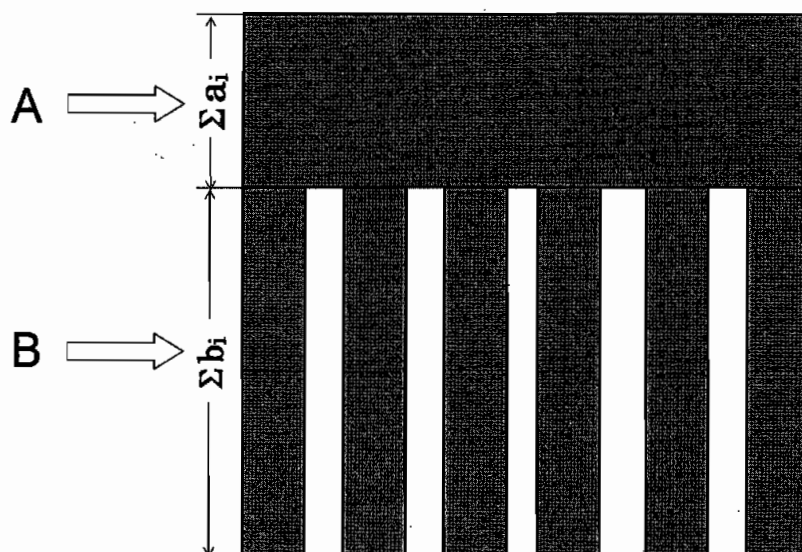


図10. 固体内の熱の伝道経路の模式図

3.4.3 ニードルプローブによる劣化層の定量化

石造物やレンガ等を用いた建造物は、長期間風雨に曝されたことによって、風化と呼ばれる組織劣化が表面から内部に向かって進行している。ここで、それらに微細径の穿孔が許容される場合、その表面から内部に向かって熱伝導率が測定できれば、表面層の劣化の程度とその領域の定量化が可能となる。この目的を達成するために、表面からの深さ方向の熱伝導率が測定できるニードルプローブ（図5）を試作し、その測定値の信頼性を確かめる方法として、あらかじめ熱伝導率を測定しておいた4枚の板状試料（熱伝導率：0.55、0.65、0.76、および $0.88\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）を、風化層を想定して熱伝導率の最も小さいものを表面層と仮定し、熱伝導率の大きさの順に積層した。

次に、その中央に積層面に対して垂直に空けた細孔にこのニードルプローブを挿入し、温度を感知する熱電対の温接点の位置を3～5mm間隔で移動させながら、順次、各層の熱伝導率の測定を行った。

図11は、各層の熱伝導率とニードルプローブによって測定した熱伝導率を示したものである。この図から、4枚の試料の熱伝導率とニードルプローブで測定した熱伝導率は酷似した結果を示しているが、表面層から約5mm程度までは、試料の熱伝導率よりニードルプローブで測定した値が若干小さくなっていることがわかる。これは、熱線からの放散熱はそれに垂直な面内で放射状に拡散し、熱線方向への熱流は理論的には無視されるが、熱線温度の測定点が表面に近いところでは端面効果⁸⁾が無視できず、試料より熱伝導率の小さい外気の影響を受けた結果であると考えられる。

同様の傾向が各種積層試料の界面近傍でもみられる。その理由としては、表面層の場合と同じく熱線温度の測定点が界面に近い場所では、隣接する試料の熱伝導率の影響を受けるためであると考えられる。

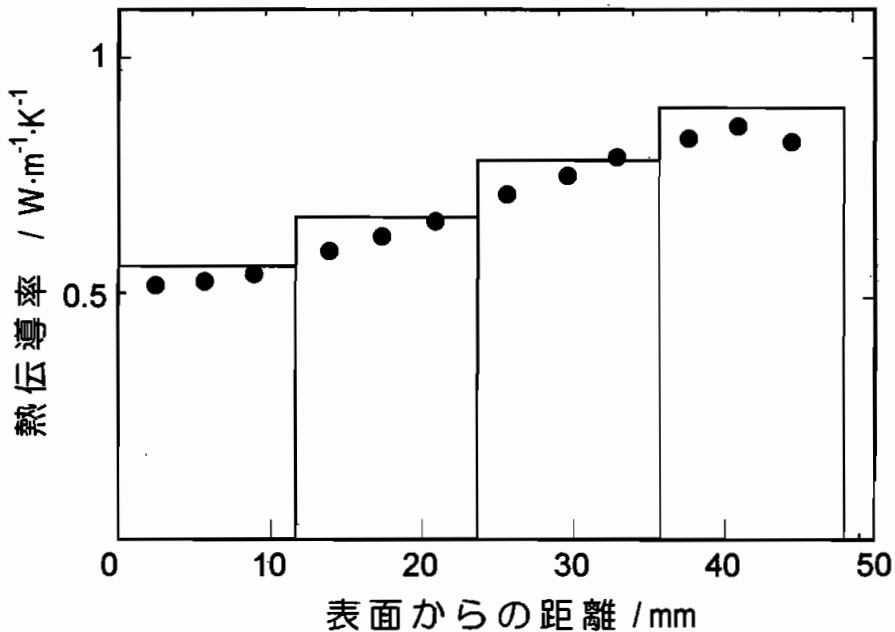


図11. ニードルプローブによる積層試料の熱伝導率測定結果

実存の風化物は、表面から内部に向かって連続的に組織の劣化がおこっているはずであるから、厳密には熱線温度を測定するための熱電対の温接点の左右の熱伝導率が異なり、測定のための理想条件を満たしていないことになるが、内部の非劣化部分の熱伝導率との相対値を得ることにより、劣化度の定量化は可能であると考えられる。

4. 可搬型熱伝導率計の試作

上述の実験結果の適用は、被測定物から測定に適した大きさの試料をサンプリングできる場合や、それにニードルプローブ挿入用細孔の穿孔が許される場合に限られる。

冒頭に述べた神殿、石塔や摩崖仏などの文化遺産は、サンプリングは元より、穿孔など被測定物に損傷を与えることなく、しかも“その場”測定が要求される。

そこで、この目的を達成するために、現場に携帯可能な可搬型の熱伝導率測定装置の作製と、被測定物表面への接触のみで熱伝導率が測定可能な新規プローブの試作を行った。

一般に、先に挙げたような被測定物は、計測類を駆動する電源（AC100V）が近くに無い場所に存在する場合がほとんどであるため、測定装置には以下のような乾電池あるいは充電式蓄電池で駆動する機種を選定、あるいは市販品の無い場合は特別仕様の別注品を使用した。

- 1) 計測実行システム：IBM製ノート型パソコン
- 2) 温度測定用微小電圧計：岩崎通信製ハンディタイプ・デジタルマルチメーター
- 3) 熱線加熱用定電流発生装置：雨林製特注品

写真1に、試作した可搬型熱伝導率計を示す。装置の構成は図4に示した基本形を踏襲した。被測定物表面への接触のみで熱伝導率が得られる測定用プローブは、従来の線状熱源を図12のように面状とし、その中心に温度測定用熱電対の温接点を溶接した構造とした。

このような面熱源を被測定物表面に接触させた場合、面熱源の温度 $\Delta T_{ave}(\tau)$ は次のような理論式に従って上昇する⁹⁾。

$$\Delta T_{ave}(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{3/2} r \lambda} \cdot D(\tau) \quad (3)$$

ここで、 P_0 は熱源への供給電力 (W)、 r は熱源の半径 (m)、 λ は熱伝導率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、 τ は $\sqrt{a \cdot t} / r$ で定義される無次元パラメーター、 a は熱拡散率 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)、 t は測定時間 (s)、 $D(\tau)$ は無次元化された τ の関数である。

この式は、 $\Delta T_{ave}(\tau)$ を $D(\tau)$ に対してプロットすれば直線関係が得られ、その勾配の中に熱伝導率が含まれることを意味しているので、勾配を d とすれば熱伝導率 λ は、

$$\lambda = \frac{P_0}{\pi^{3/2} r d} \quad (4)$$

によって求められる。

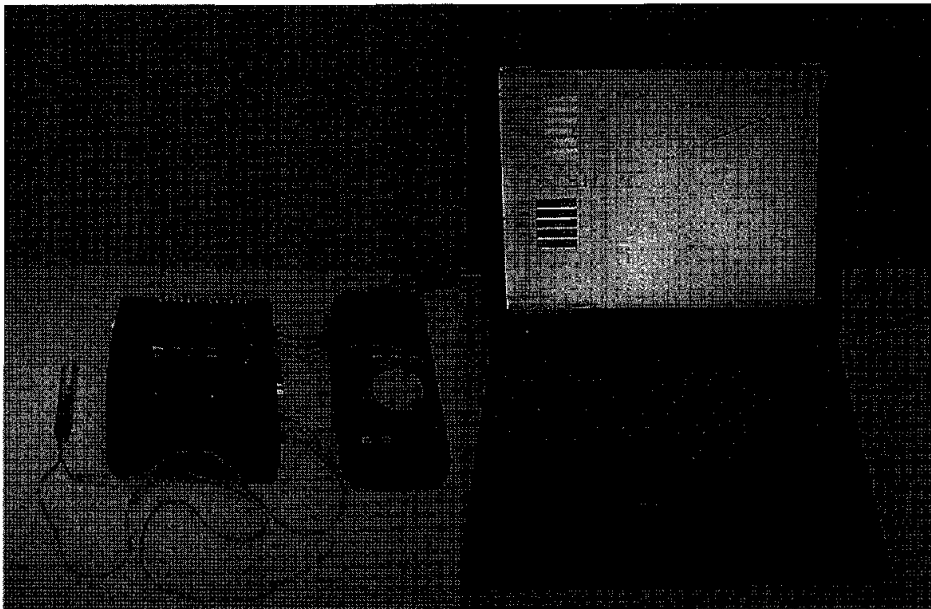


写真1. 可搬型熱伝導率測定装置と平面加熱型プローブの構成

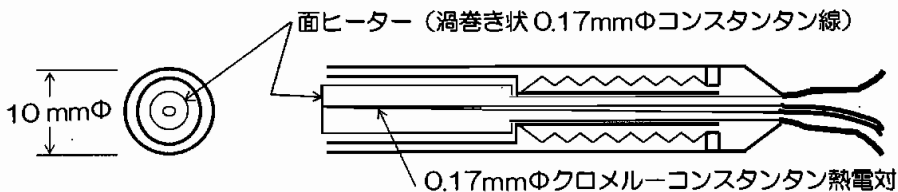


図12. 面加熱型プローブの概要図

図13は、塊状の砂岩の切断面の種々の場所における熱伝導率を、試作装置によって測定した結果である。図中の●は実測点であり、実線は、測定値を基にして等高線描画ソフト¹⁰⁾により描いた等熱伝導率値線である。測定用プローブの面熱源の直径が10mmであるので、線熱源の端面効果と同様な効果、すなわち、隣接する場所の熱伝導率の影響を受けて測定値が平均化されることから、測定精度は若干低下するが、中心部に比べて表面の熱伝導率は小さく、内部に向かうに従って徐々に増加しており、風化の進行が窺がえる。

以上の結果から、文化財のような重要な被測定物に対して、測定プローブの接触だけで損傷を与えることなく熱伝導率の“その場”測定が可能になったことにより、被測定物の任意の場所の熱伝導率を測定し、それらの比較から劣化の相対的な進行度が定量的に評価できる可能性が示唆された。

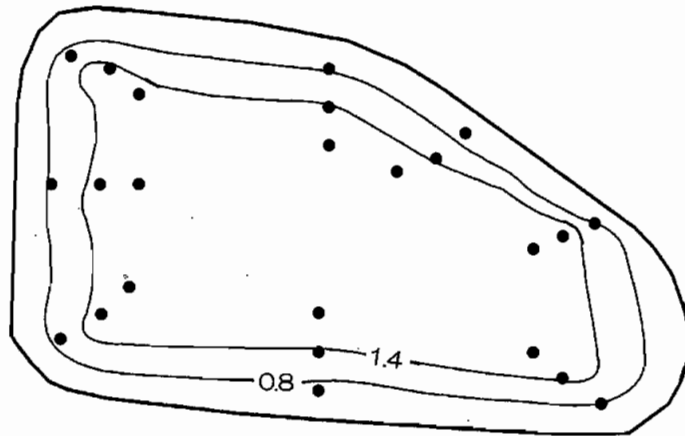


図13. 砂岩断面の熱伝導率の測定結果 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

5. 結 言

石造物や建築用レンガのような無機造形文化財の経年劣化の程度を定量化することを試み、次のような結果を得た。

- 1) 2種類の石材の含水率と熱伝導率の関係、熱衝撃による人為的損傷物と熱伝導率の関係から、材料の構成成分や内部組織の変化が熱伝導率の測定値に大きな影響を与えることがわかった。このことから、熱伝導率の測定値の変化を通して、無機造形文化財の劣化度が定量的に評価できることをみいだした。
- 2) 穿孔が可能な被測定物に対しては、ニードルプローブを用いて熱伝導率を順次測定することにより、それらの表面から内部への劣化度の評価が可能になった。
- 3) 携帯可能な可搬型の熱伝導率測定装置の作製と、被測定物表面への接触のみで熱伝導率が測定可能な新規プローブの試作を行い、表面の崩落や剥離状態からみて早急の保存・修復処理が必要な部分と、まだ劣化が認められない部分の熱伝導率の対比により、見掛け気孔率などの物理量に変化がなくても、保存・修復処理が必要か否かを判定するための劣化の程度を定量的に

把握するための基礎資料を得た。

引き続き、表面に凹凸のある被測定物に対しても、プローブの面熱源を小さくし、接触面を確保することによって高精度の評価を可能にし、実用化に向けての研究を遂行したい。

謝 辞

本研究は、財団法人谷川熱技術研究助成金により遂行された。ここに記して、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 西山要一, 保存科学の今そして未来, 1999年度科研費研究成果公開発表B助成 公開講演会, pp.91-113 (1999).
- 2) 江本義理: 石造文化財の保存と修復, 昭和52~59年度文部省科研費特別研究報告書, 東京文化財研究所, pp.1-8 (1985).
- 3) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, (1976) p.875.
- 4) L.R.Ingersoll, O.J.Zobel and A.C. Ingersoll, "Heat Conduction", Univ. of Wisconsin Press (1954) p.152.
- 5) A.Eucken, *Forsch. Gebiete Ingenieurw.*, **B3**, *Forschungsheft*, No.353-56 (1932).
- 6) 日本熱物性学会編, "熱物性ハンドブック", 養賢堂 (1990) p.31.
- 7) 林 國郎, 金属, 70, 672-82 (2000).
- 8) J.K.Horrocks and E.Mclaughlin, *Pro. Roy. Soc. Ser.A*, D393, 259-74, (1963).
- 9) S.E. Gustafsson, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 797-804 (1991).
- 10) WaveMetrics Co.Ltd, "IGOR Pro for Windows 98, ver 3.14, (1995).

Summary

The accurate evaluation of the degree of degradation (weathering) for the cultural properties before those are treated for conservation or restoration, is very important. In this study, it was developed to the quantitative method for determining the degradation in level of inorganic cultural properties such as stone constructions and construction materials (bricks and walls, etc) through the thermal conductivity values to be reflected precisely the change of internal structure and composition of solid materials occurred by weathering. The needle probe by which the thermal conductivity is measured from a surface to a central part of solid materials, made it possible to evaluate the degradation in level for the surface layer of them, when a boring of small hole is admitted for them. In addition, the portable apparatus for measuring thermal conductivity consisted of a personal computer, a handy digital volt meter, the custom-made current generator and the probe with a flat heater and a thermocouple also made it possible to make an "in situ" evaluation of degradation for the cultural properties without suffering damage them.

