

壁画下地漆喰の分析に用いた方法

五十嵐心一*

Analytical Techniques Used for Examining a Lime Mortar

Shin-ichi Igarashi*

In order to examine small samples of lime mortar, some analytical techniques were used. They are general means that are also used for other materials such as concrete. Conventional procedures of X-ray diffraction analysis and differential scanning calorimetry were followed to identify crystalline products, which were diagnostic of deterioration of the lime mortar. The SEM-EDX analysis was also used to simultaneously examine the morphology and elemental compositions of reaction products in the mortar. Furthermore, for the purpose of quantitative evaluation of microstructure, in particular porosity, the image analysis technique for backscattered electron images was applied to polished sections of the mortar specimens. This technique is very effective in quantifying microstructural gradient in porosity between the surface and the middle parts of the specimens.

Key Words: SEM-EDXA, DSC, XRD, BEI, image analysis, quantitative evaluation, porosity, microstructure

1. 序論

フレスコ画の基本的な描画技法では、必ずしも平滑とは限らない支持体の上に、漆喰を何層かに重ね塗りをして、平滑な下地を作る。その下地漆喰（消石灰モルタル）の表面がまだ乾ききらないうちに、水だけで溶いた顔料を載せていく。顔料粒子と漆喰との間に化学反応を生じることはないので、顔料を長年にわたって褪色しないようにして漆喰表面に定着させておくためには、何らかの機構が作用しなければならない。この機構が、漆喰だけでなくセメントコンクリートにも認められる炭酸化（中性化）という現象である。大気中から供給される二酸化炭素と漆喰中のカルシウムイオンが反応して、漆喰表面に炭酸カルシウムが生成される。この炭酸カルシウムが薄い被膜状になって顔料を閉じ込め、以後、顔料を外界から保護しながら、漆喰は壁体として自立し続ける。

以上の一連の過程を機能という観点から見れば、漆喰は壁体として下地機能を果たしながら、背面や周囲から侵入する有害因子からフレスコ画を保護していることになる。よって、材料の基本的な用途分類上では、フレスコ画を保護するための構造用材料に分類される。構造用材料に要求される性能は、強度と耐久性（耐環境性）であり、これらは材料の微視的な構造により決定されると考えてよい。材料の微視的な構造がどのような物質からなり、それらが空間内にどのように配置することで材

料を構成し、結果としてどのような性能を発揮させているのか、そのメカニズムを明らかにすることが、材料科学といわれる分野の主題である。よって、下地材としてフレスコ画を保護する機能が求められる漆喰に対して、微視的な構造の特徴を明らかにすることは、フレスコ画の劣化につながる下地材の劣化原因の推定や劣化度診断、および表面のフレスコ画を含めた歴史的建造物の保存、補修計画の策定において重要な情報となる。

材料性能に関連付けられる微視的な構造の特徴を明らかにするために、これまで多くの物理化学的手法が用いられてきた[1]。本調査では、貴重な遺跡での試料採取という条件から、採取量や寸法がおのずと限られる下地漆喰片に対して、以下の分析手法を適用した。いずれも必要な試料は少量で済み、材料の調査方法としては標準的であり、通常の研究機関であれば必ず備わっている装置を使用するものである。

- (1) X線回折 (X-ray Diffraction; XRD)
- (2) 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry)
- (3) 走査型電子顕微鏡観察とエネルギー分散型 X 線分析/反射電子像画像解析 (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Analysis; SEM-EDXA/BEI image analysis)

次節において、それぞれの分析方法の原理を概説し、本調査に適用した手順について簡単に説明する。

2. 分析方法

2.1 X線回折 (XRD)

X線が結晶性の物質に照射されると、結晶格子面での反射、干渉によって、ある特定の方向（回折角）の回折線の強度が増大する。そこで予め、試料物質に含まれていそうな結晶性物質の回折角を調べておき、採取試料に対して得られた X 線回折図

* 理工研究域 環境デザイン学系
フレスコ壁画研究センター

* Institute of Science and Technology,
Faculty of Environmental Design
Research Center of Italian Mural Paintings

において、その特定の回折角にて強いピークが観察されれば、その予想物質が含まれていたと判断する。近年では、リートベルト法など定量評価が可能な洗練された方法も一般的になっているが、本調査では定性的な判断を目的とすることから、基礎的な粉末 X 線回折法を用いた。

漆喰は炭酸化により硬化し、同時に顔料の定着を行っている。このとき生成される炭酸カルシウムは結晶性の物質であるため、X 線回折によりその存在を同定しうる。また、消石灰の関わる化学的侵食である硫酸塩侵食において、石膏やエトリンガイトが生成されるが、これらも結晶性であり X 線回折において容易に同定される。よって、それらの存在が確認されたならば、漆喰は硫酸塩による侵食を受けていると推定される。

実際の作業においては、採取した漆喰から小破片を取り出し、室温にて真空乾燥を行った。乾燥終了後、乳鉢を用いて指頭に感じなくなるまで破片をすりつぶし、粉末 X 線回折 (XRD) 試料とした。X 線回折装置 (島津社製, XD-D1, 電圧 40kV, 電流: 20mA, 対陰極 Cu K α) を用い X 線回折図を得た。

2.2 示差走査熱量測定 (DSC)

標準的な熱分析法の一つである。試料と基準物質が等温になるよう同時に加熱していき、その等温を維持するために、両者に与えた熱エネルギーの入力差を温度の関数として表示する。基準物質は測定温度の範囲内では安定で、加熱にともない一定割合で温度は上昇していく。一方、試料物質がその温度範囲内で融解や蒸発、相転移や熱分解などを生じると、余分に熱を吸収するために基準物質との間に温度差を生じる。この温度差と入力熱エネルギーの差に比例関係があることを利用して、吸熱・発熱反応に関わる熱量差を、連続した曲線に表示する。

実際の計測においては XRD 同様に、その試料に含まれていることが予想される物質の吸熱もしくは発熱反応の温度を予め調べておく。そして、測定された DSC 曲線の当該温度にて、吸熱 (発熱) ピークが認められた場合には、その物質が含まれていたと判断する。ピーク面積は含まれていた物質に比例するので、試料に含まれていると判断される物質の量を定量的に評価することも可能である。

本調査においては、示差走査熱量分析装置 (リガク社製, DSC8270) を用い、2.2 と同様にして作成した粉末試料に対して昇温速度 10K/分、加熱温度範囲 \sim 1000 $^{\circ}$ Cにて示差走査熱量分析を行った。この温度範囲内で生じる吸熱反応のうち、漆喰に関連しそうな物質と温度の対応を Table 1 に示す。

2.3 走査型電子顕微鏡観察/エネルギー分散型 X 線分析/反射電子像画像解析 (SEM-EDXA / BEI image analysis)

電子線を試料表面に照射すると様々な信号を発する。これを電氣的に処理して結像させた像を観察するのが電子顕微鏡観察であり、一般的に用いられるのは 2 次電子像である。この像では、試料に凹凸があっても大きな深度でピントが合い、ボケや影のない高倍率の像として観察できる。2 次電子像中の対象物の寸法や形態から、どのような反応生成物や組織が形成されていたのかを判断するが、基本的には定性的な評価にとどまる。また、対象物の化学成分が問題になる場合は、X 線分析装置 (EDXA) を併用して、電子線を照射時に発せられる元素固有の特性 X 線強度を測定すればよい。これにより、観察領域内の

任意の点もしくは範囲内にて、どのような元素が含まれているかがわかり、その成分から反応生成物や当時の使用材料を推定することができる。

本調査においては、以上の一般的な手法に加え、反射電子像 (BEI) の画像解析法も適用した。電子線を照射したときに試料から発生する反射電子は原子番号効果を持つ。よって、これを像として結像させれば、重元素ほど相対的に明るく観察され、空隙は暗くなる。多孔質である漆喰試料を樹脂包埋した後、切断面を研磨して反射電子像を取得すると、白から黒までの色調を 256 階調で表したグレースケールの濃淡像が得られる。横軸にグレースケールをとり、縦軸に画素数をとれば、グレースケールヒストグラムが描かれる。対象物に対応する特定のグレースケール範囲の画素数の計数機能は、画像解析ソフトウェアに必ず備わっている。Fig. 1 はグレースケールヒストグラムを模式的に示したものである。例えば一番暗い側の区分された曲線下の面積 (斜線部) を求めれば、これが空隙の面積を表す。

観察に先立ち、採取した漆喰試料小片の真空乾燥 (室温, 24 時間) を行った。表面に白金-パラジウム蒸着を行い、走査型電子顕微鏡 (日立社製, S2250N) を用いて破断面の観察およびエネルギー分散型 X 線分析 (堀場社製, EMAX7000) を行った。また、試料小片に対してトブタノールを使用して凍結真空乾燥を行った。乾燥終了後、真空樹脂含浸装置を用いて、低粘度エポキシ樹脂 (ストルアス, EPOFIX) を含浸させた。常温にて樹脂を硬化させた後、表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて注意深く研磨し、反射電子像観察用試料とした。

参考文献

- [1] Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, (Eds. Ramachandran, V.S. and Beaudoin, J.J.), Noyes Publications, 2001.

Table 1 Temperatures of endothermic reactions

Components	Temperature ($^{\circ}$ C)
Water	100
Gypsum	\sim 150
Calcium hydroxide	400-500
Calcium carbonate (Calcite)	650-800

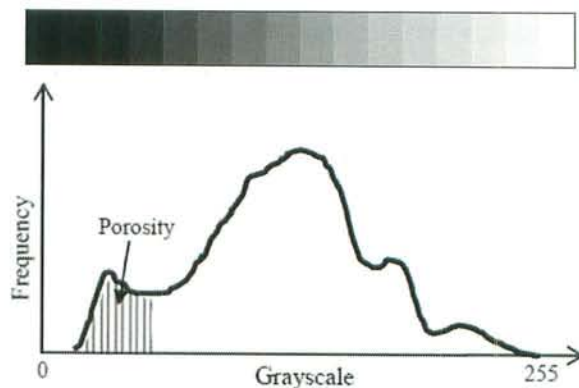


Fig.1 Schematic diagram of grayscale histogram