

セメントおよび消石灰ペーストの中性化にともなう組織変化に関する基礎的研究

金沢大学大学院 学生員 ○石田 聡史

金沢大学フレスコ壁画研究センター 正会員 五十嵐 心一

1. 序論

中性化はコンクリート構造物の劣化に関わる要因の一つとして知られているが、コンクリートのひび割れ自己治癒能力の付与やフレスコ画の下地となる消石灰モルタルによる顔料の保護機構などのように、物性に好ましい効果も有している。これまで中性化がコンクリートの細孔構造に及ぼす影響に関しては、水銀圧入法を用いるなどして多くの研究が行われてきているが、これを画像として観察し、その特徴を検討した例は多くはないようである。

本研究では、水硬性であるセメントペーストと気硬性である消石灰ペーストの中性化の進行による粗大毛細管空隙構造の特徴の変化を、反射電子像の画像解析を用いて論ずることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³，比表面積：3310cm²/g）を使用し，JIS R 5201 に準じて，水セメント比 0.50 のセメントペースト供試体（直径：100mm，高さ：200mm）を作製した。セメントペースト打ち込み後 24 時間にて脱型し，中性化促進養生（温度：20±2℃，湿度：60±5%，二酸化炭素濃度：5±0.2%）を行った。また，消石灰は JIS R 9001 に示す規格を満たす工業用消石灰特号（密度：2.23g/cm³）を使用した。細骨材は手取川産の川砂（密度：2.61g/cm³，吸水率：1.48%）を使用し，フレスコ画の上塗り（イントナコ）に準じて 1.2mm 以下にふるい分けした後，洗浄処理を施した。配合は中世フレスコ画の下地モルタルの代表的な配合を参考として，水消石灰比 1.0，消石灰ペーストと細骨材の体積比を 1：1 とし，JIS R 5201 に準じて消石灰モルタルを作製した。焼煉瓦に 5mm 程度の厚さで塗布後気中養生（温度：20±2℃，湿度：60±5%）を行った。

2.2 反射電子像観察および画像解析

セメントペーストから材齢 28 日において試料を切

り出し，JIS A 1152 に準じて 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧して呈色状況を確認し，中性化部と健全部の試料を採取した。また，消石灰モルタルは材齢 30 日にて焼煉瓦から消石灰モルタル部位のみを切り出した。採取した試料をエタノールに浸漬し，t-ブタノールとの置換を行った後，凍結真空乾燥を行い，真空樹脂含浸を用いてエポキシ樹脂を含浸させた。硬化後，表面を研磨して反射電子像観察試料とした。観察倍率はセメントペーストが 500 倍，消石灰モルタルが 200 倍および 1000 倍とし，無作為に 10 枚の反射電子像を取得した。取得した画像に対して，グレースケールに基づく 2 値化を行い，粗大毛細管空隙（セメントペースト：径 0.22μm 以上，消石灰モルタル：径 0.55μm 以上）および未水和セメントを抽出した。ステレオロジーの原理に従い，2 値画像における着目相の面積率を体積率に等しいとした。また，残存した未水和セメントの体積率(VC_{BEI})と練り混ぜ初期のセメントの体積率(VC_0)の差から式(1)より水和度 α_{BEI} を求めた。

$$\alpha_{BEI} = 1 - \left(\frac{VC_{BEI}}{VC_0} \right) \quad (1)$$

3. 結果および考察

図-1 は，材齢 28 日におけるセメントペーストから採取した健全部と中性化部の反射電子像と粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像の例を示したものである。健全部（図-1(a)）では，反応生成物相中の CH と CSH の 2 相の識別は容易であるが，中性化部（図-1(c)）は全体として単調なグレーレベルであり，明らかに色調は異なる。また健全部（図-1(b)）と中性化部（図-1(d)）の空隙分布を比較すると，中性化部には健全部よりも径の大きな空隙が全体にわたって多数分布し，空隙径分布は変化している。

表-1 は，画像解析により求めた水和度と粗大毛細管空隙率を示したものである。健全部と中性化部では水和度に大きな差は認められないが，その値は水中養生を行った場合よりも 10%程度低く¹⁾，若材齢からの

キーワード 中性化，消石灰，反射電子像，水和度，粗大毛細管空隙

連絡先 〒920-1192 石川県金沢市角間町 金沢大学自然科学研究科社会基盤工学専攻 TEL 076-264-6373

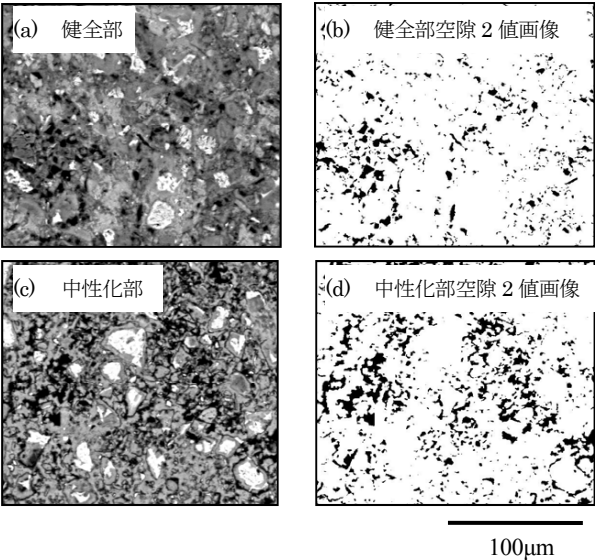


図-1 セメントモルタルの空隙構造の相違（材齢 28 日）

表-1 セメントモルタルにおける水和度と空隙率

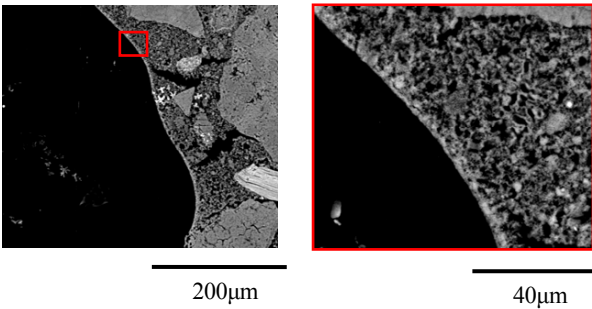
	健全部	中性化部
水和度(%)	72	69
空隙率(%)	10.5	13.2

乾燥の影響が表れている。また、健全部と中性化部の粗大毛細管空隙率には明確な差は認められない。しかし、中性化部においては健全部よりも粗大な空隙が多い傾向にあることから、中性化部ではより径の小さな空隙率は低下していると考えられる。

図-2 は、材齢 30 日における消石灰モルタルの反射電子像を示したものである。表面に沿って白色の縁取り領域が認められ、消石灰モルタル表面が炭酸カルシウム層により被覆されている様子が明瞭に確認される。また、図-2(a) の表層の赤枠部分を拡大して観察したものが図-2(b) であり、表層の炭酸カルシウム層の厚さは 5~15μm 程度であることが確認される。この層は表面に連続して形成され、フレスコ画の顔料の保存に有効に機能するが、その一方で表層部の緻密化によって消石灰モルタル内部への二酸化炭素の侵入、拡散が抑制される。このため、その後の中性化の進行は制限されることになると考えられる。

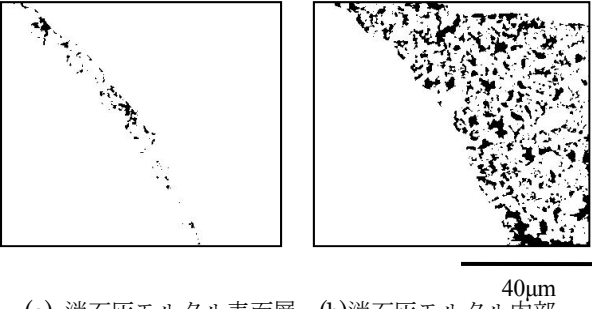
図-3 は、図-2(b) の消石灰モルタルの表面層と内部領域の粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像を示したものである。図-3 より明らかなように、消石灰モルタル内部の方が表面層に比べて空隙の径が大きく、径が数 10μm に達するような大きな空隙も存在し、表層と内部では明らかに空隙構造が異なる。

表-2 は空隙を抽出した 2 値画像から算出した粗大毛細管空隙率を示したものである。表中の値は表面層



(a) 消石灰モルタル表面 (b) 表面層拡大図

図-2 消石灰モルタル反射電子像（材齢 30 日）



(a) 消石灰モルタル表面層 (b) 消石灰モルタル内部

図-3 毛細管空隙 2 値画像

表-2 消石灰モルタルにおける空隙率の比較

	表面層	内部
空隙率(%)	5.8	30.4

における炭酸カルシウム相、内部における消石灰ペースト相の単位面積当たりの空隙率を示している。なお炭酸カルシウム相はモルタル表面から約 10μm の範囲とした。両者を比較すると、消石灰モルタル表面層の空隙率は内部よりも極めて低い値を示し、これに対し、消石灰モルタル内部は粗な組織であることがわかる。

以上の結果より、水硬性であるセメントペーストでは中性化と乾燥の影響を受けながらも、供試体内の水分により水和反応が進行して、組織を緻密化しうる。これに対して、気硬性である消石灰では中性化によって炭酸カルシウムの層を生成することで表面部の空隙率は低下するが、内部は多孔質な状態が継続することが画像として確認された。

4. 結論

硬化機構の異なるセメントと消石灰では表層の中性化が内部の微細組織の形成に及ぼす影響が異なることが反射電子像観察より明らかとなった。

参考文献

1) 内藤 大輔, 五十嵐 心一, 柴山 舞: シリカフェューム混入セメントペーストにおける電気伝導特性と粗大毛細管空隙空間構造の関係, セメント・コンクリート論文集, vol.62, pp.135-142, 2008.