

フレスコ画技法に見る中性化を利用した表面保護機能の材料科学的考察

金沢大学工学部 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の鉄筋腐食を生じる誘因であり、劣化現象のひとつとして挙げられる。その一方で、世界中に現存するフレスコ画に代表される壁画や歴史的な建造物では、表面の中性化を利用することにより有害物質の内部への侵入を抑制している。すなわち、漆喰壁に絵を描くフレスコ画技法は、消石灰モルタル中の水酸化カルシウムが二酸化炭素と反応し炭酸カルシウムに変化することで、表面に置かれた顔料がモルタル内に閉じ込められ、数百年を経ても元の鮮やかな色を保持し続けている。この表面保護機能の発現を工学的に明らかにできれば、コンクリートの耐久性に関して有用な知見が得られると期待される。

本研究においては、消石灰モルタルに反射電子像観察による画像解析法を適用し、フレスコ画の表面保護を微視的構造の特徴から考察することを目的とする。

2. 実験概要

(1) モルタルの使用材料とその配合

消石灰は JIS R 9001 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、1.2mm 以下にふるい分けした後、洗浄処理を施した。モルタルの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にして、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 とした。また、このときのフロー値は 150±5 であった。

(2) 初期における中性化の進行

JIS R 5201 に準じて消石灰モルタルを作製し、焼煉瓦に 5mm 程度の厚さで塗布した。養生条件は気中養生（気温 20±2℃，湿度 60±5%）とし、材齢 48 時間までの初期における中性化の程度を把握した。水を含ませた pH 試験紙（アリザリンイエロー）を 1 時間間隔で消石灰モルタルに載せて pH 値の変化を確認した。また、ガラス板に焼煉瓦の場合と同様に消石灰モルタルを塗布、その質量変化を測定した。

生（気温 20±2℃，湿度 60±5%）とし、材齢 48 時間までの初期における中性化の程度を把握した。水を含ませた pH 試験紙（アリザリンイエロー）を 1 時間間隔で消石灰モルタルに載せて pH 値の変化を確認した。また、ガラス板に焼煉瓦の場合と同様に消石灰モルタルを塗布、その質量変化を測定した。

(3) 電子顕微鏡試料の作製

材齢 30 日にて焼煉瓦からモルタル部を切り出し、傾斜溶媒置換により内部水分を除去し、さらに t-ブチルアルコールによる置換を行った。その試料に対し凍結真空乾燥装置を用いて水分の除去を行った後、真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させた。常温で樹脂を硬化させた後、耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用い試料観察面を注意深く研磨し、金パラジウム蒸着を行い反射電子像観察試料とした。

(4) 反射電子像の取得および画像解析

観察倍率 200 倍および 1000 倍にて研磨面の反射電子像を取得した。1 画像は 1148×1000 画素からなる。取り込んだ反射電子像に対してグレースケールに基づく 2 値化処理を施し、毛細管空隙を抽出した。

3. 結果および考察

図-1 は、消石灰モルタル表面の時間経過における pH 試験紙の変色を示したものである。塗布直後から材齢 16 時間までは pH 試験紙の全体が赤く変色していること（pH12.0 以上）がわかる。しかし、材齢 16 時間以降は呈色しない部分（pH10.0 以下）が確認されるようになり、材齢 27 時間以降では pH 試験紙はほとんど呈色を示さない。このことから、約 1 日程度で供試体表面では、二酸化炭素との反応により炭酸カルシウムが



図-1 pH 試験紙の経時変化

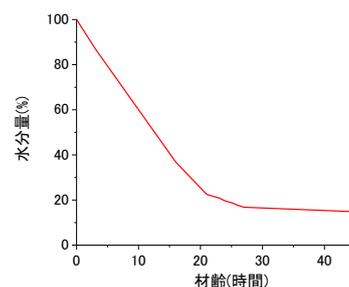


図-2 水分量の経時変化

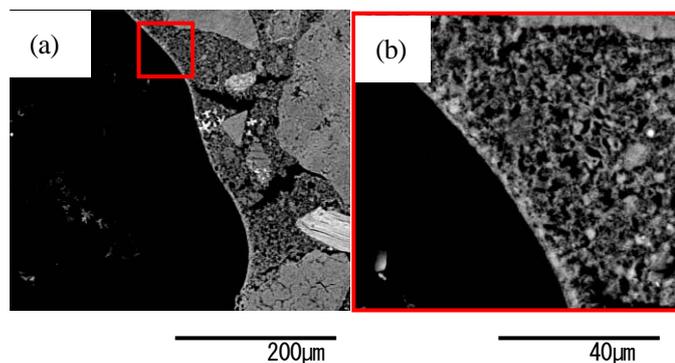


図-3 消石灰モルタル反射電子像

(a) 消石灰モルタル表面 (b) 表面層拡大図

生成され、表面が覆われたと考えられる。また、このような炭酸カルシウム層の形成により、モルタル内部の細孔中の水酸化カルシウム水溶液が表面に滲出する割合も減少したものと考えられる。

図-2は、消石灰モルタルの水分量の経時変化を示したものである。消石灰モルタルの水分量は材齢初期に大きく減少し、25時間以降ではほとんど変化していない。このことから、中性化によって発生する水量よりも乾燥の影響が大きいことは明らかである。既往の研究¹⁾より、水分の影響によって生成される炭酸カルシウム結晶の形態が異なり、さらにはモルタル中に存在する水分量が中性化の進行速度を大きく左右するとされている。この際、消石灰の中性化には最適水分量が存在し、相対湿度100%の雰囲気中で中性化を行った場合には、水分量25%程度で最も中性化が進むと報告されている。また、フレスコ画の描画においても、中性化速度が最大になり顔料が最も定着しやすくなるモメント・ドーロと呼ばれる時間帯がある。図-2の結果から、材齢20時間程度で水分量は25%となるため、この前後で中性化速度が最大になりモメント・ドーロが起こったと考えれば図-1の結果とも矛盾しない。

図-3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観察される。また、図-3(a)中の表層の赤枠部分を拡大して観察すると(図-3(b))、表層の炭酸カルシウム層の厚さは5~15μm程度であると確認される。この層は表面に連続して形成され、表層部は緻密化し、二酸化炭素の供試体内部へのさらなる拡散が抑制される。このため、その後の中性化の進行は緩慢になっていくと考えられる。

図-4は、図-3(b)の消石灰モルタルの表面層と内部

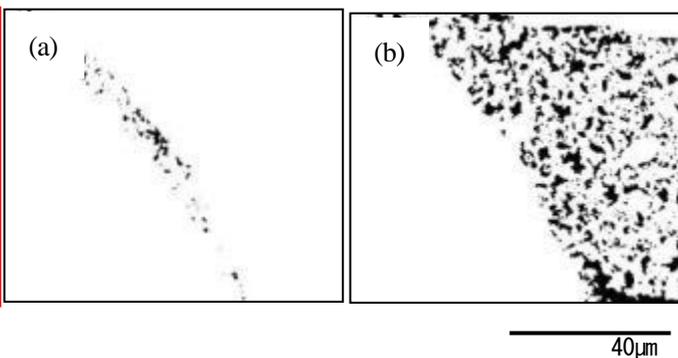


図-4 毛細管空隙2値画像

(a) 消石灰モルタル表面層 (b) 消石灰モルタル内部

表-1 消石灰モルタルにおける空隙率の比較

	消石灰モルタル 表面層	消石灰モルタル 内部
空隙率(%)	5.77	30.44

領域の毛細管空隙を抽出した2値画像を示したものである。視覚的な印象では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、両者の空隙量は明らかに異なる。表-1に空隙を抽出した2値画像から算出された毛細管空隙率を示す。表中の値は表面層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。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のそれよりも極めて低い値を示し、これに対して、消石灰モルタル内部は非常に粗な組織である。これよりフレスコ画表面における保護機能は十分発揮できても、背面からは浸食されやすい組織であることは明らかである。炭酸カルシウム層の生成にともない、中性化反応のさらなる進行が妨げられる一方で、表面からの有害物質の侵入の防止効果も得ることが出来ると推察される。しかし、背面の組織は継続して多孔質な状態であることになり、このことがフレスコ画の劣化に強くかかわると考えられる。

4. 結論

フレスコ画に使用されている消石灰モルタルに反射電子像観察を適用し、モルタル表面の炭酸カルシウムによる保護膜形成を確認することができた。また、フレスコ画における顔料保護機構はほんの表層に限られ、背面は粗な状態であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 松田忠作, 山田英夫: 消石灰の炭酸化について, Gypsum & Lime, No.97, pp245-252, 1968.