

V-118 各種モルタルの原油浸漬による強度変化について-(その2)

大成建設機技術研究所 正員 初崎 俊夫
〃 〇川崎 宏二
〃 安 伸二

1. まえがき

原油の岩盤備蓄方式における吹付けコンクリート、コンクリート製地下タンク等において、コンクリートが直接原油に接する場合を考慮して、昭和55年より、各種セメントのモルタル供試体による原油浸漬試験を継続して来た。途中経過については、すでに報告した。¹⁾ 今回、2年3ヶ月浸漬後の強度データ及び各種の分析結果が得られたので報告する。

2. 試験の方法

2.1 供試体 表-1に示すように4種類のセメントを用いたJISモルタルとした。供試体は、 $\phi 50 \times 100$ で浸漬開始までは標準養生(78日)を行った。

2.2 原油浸漬の条件 供試体の一方の端面及び側面には窒素ガスにより 4 Kg/cm^2 に加圧された原油が接し、もう一方の端面から透過原油を抜く装置を用いた。又、促進試験とするためにWater Bathを用いて供試体及び原油を 50°C に保った。

2.3 試験の項目

- (1)強度試験 所定期間原油に浸漬した後、密度変化を測定し、一軸圧縮試験を行った。
- (2)浸透状況の目視観察 一軸圧縮試験後、供試体を割裂し原油の浸透状況を目視観察した。
- (3)油分の定量分析 供試体の外部及び内部からサンプリングし、粉碎後 40°C 、24時間の乾燥を行った後、四塩化炭素を用いて抽出した。
- (4)遊離石灰の定量 試料を粉碎、真空乾燥した後、セメント協会標準試験方法CAJS I-01-1981に準じて実施した。
- (5)X線回折 理学電機製ガイガーフレックス2035を用いた。
- (6)示差熱分析 島津製作所製DT-20Bを用い次の条件で測定した。
試料(15~25)mg, 加熱速度 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 感度 $\pm 25 \mu\text{V}$,
- (7)赤外分光分析 試料を微粉碎、真空乾燥した後、日本分光工業社製IRA-I型、臭化カリウム錠剤法によって実施した。測定範囲は、 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ とした。
- (8)電子顕微鏡観察 真空乾燥後カーボン蒸着した試料を、日立製作所製S-550走査型電子顕微鏡(加速電圧15KV)を用いて観察した。

表-1 供試体一覧

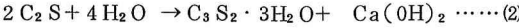
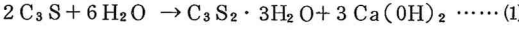
記号	セメントの種類	練上り時		浸漬時	
		容重 (g/cm^3)	フロー (mm)	密度 (g/cm^3)	強度 (Kg/cm^2)
A	普通ポルトランドセメント	2.020	238	2.158	361
B	高炉セメントB種	2.125	268	2.131	518
C	シリカセメントA種	2.125	249	2.158	370
D	耐硫酸塩セメント	2.085	233	2.144	357

表-2 原油の性状と成分

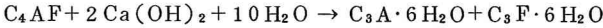
原油名		アラビアンライト
比重($15/4^\circ\text{C}$)		0.8571
粘度(37.8°C cSt)		4.538
流動点($^\circ\text{C}$)		-30
いおう分(重量%)		1.78
水分(重量%)		0.05
(収容量率%)	LPG	2
	ナフサ	25
	灯油	11
	軽油	13
	残油	49
ベンゼン		0.16%
トルエン		0.3%
キシレン		0.38%
フェノール類		0.37ppm

3. 結果と考察 図-1に示すように、普通ポルトランドセメントを除き、長期強度の伸びはコンクリートの標準養生の伸びと同等と考えられる。また、供試体Aにしても、強度低下が浸漬早期に生じその後は徐々にではあるが水和反応によって強度回復し、2年3ヶ月後には浸漬開始時の強度に戻っていることは興味深い。原油の2年3ヶ月後の浸透状況を写真-1に示すが、油分分析でも明らかなように、油密性は

高炉セメント B が優れ、次にシリカ及び耐硫酸塩セメントが同程度、最後に普通ポルトランドセメントという順になった。図-2 は、各セメント、同一供試体の内外部において、油分と遊離石灰濃度が対応していることを示している。一方、セメントの構成物のうち、遊離石灰を生成するのは、 C_3S と C_2S であり次式で示される。



(1), (2) より、同一重量で比較すると、 C_3S は、 C_2S の 2.26 倍の $Ca(OH)_2$ を生成する。このような水和反応の過程で生成された $Ca(OH)_2$ が二次的に反応して、 $C-S-H$ 、 $C-A-H$ を生成し、遊離の $Ca(OH)_2$ を減少させることによって緻密な組織となることが、油密性ひいては耐久性に対して有効であると考えられ、次のような理由によって、普通ポルトランドセメント以外のセメントの有利性が示される。まず、高炉セメントは、セメントクリンカーに潜在水硬性を有するスラグを混合したものであり、 C_3S 、 C_2S の含有量自体が低く、生成された $Ca(OH)_2$ もスラグの刺激剤として作用し、 SiO_2 、 Al_2O_3 等を溶出させ、それらが Ca^{2+} と結合して $C-S-H$ 、 $C-A-H$ を生成して行く。シリカセメントでは、アルカリ刺激によって溶出した SiO_2 が CaO を消費しながら、ポズラン反応によって $C-S-H$ を生成する。耐硫酸塩セメントは、 C_3A を抑えて C_4AF を増し、 C_3S も 50% 以下に抑えたセメントであり、 C_4AF は、次のような反応によって $Ca(OH)_2$ を吸収する。



X線回折で同定されたのは、 C_3S 、 C_2S の未水和物、モノサルフェート塩 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$)、 $Ca(OH)_2$ 等であり、 $CaCO_3$ のピークは見られなかった。しかし、示差熱分析では、 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ に伴う吸熱ピーク、赤外分光では、 $1430cm^{-1}$ 付近の吸収スペクトルが見られたことから、 $CaCO_3$ が非晶質の状態で存在し、炭酸化も進行していることが全般的に言えるが、高炉 B の内部及びシリカ A の内部試料ではそのような徴候は見えなかった。

4. まとめ 本試験で実施したモルタル供試体においては、原油浸漬による強度低下は、普通ポルトランドセメントにおいてのみ見られ、他のセメントでは見られなかった。油の浸透と $Ca(OH)_2$ の濃度には正の相関が見られ、低 $Ca(OH)_2$ の緻密な組織とすることが油密性を向上させる上で大きい要素と考えられ、この意味で、高炉、シリカ、耐硫酸塩セメントが優れていると思われる。本試験では、強度を考慮して高炉セメント B 種が最も有効であった。

参考文献 1) 初崎他：各種モルタルの原油浸漬による強度変化について、第36回土木学会年次学術講演会
2) セメント化学雑論、セメント・コンクリート (No 395~No 418) の企画

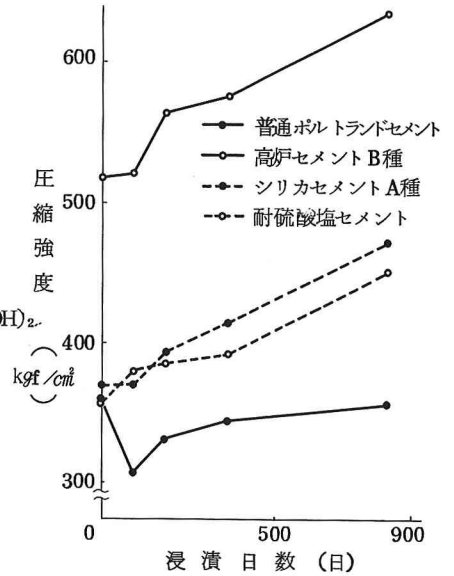


図-1 強度変化



写真-1 原油の浸透状況(2年3ヶ月後)

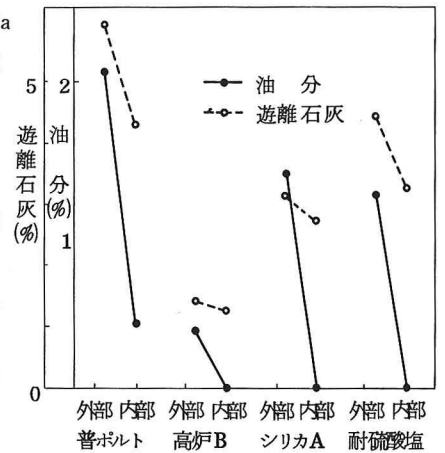


図-2 遊離石灰、油分の濃度