

昭和初期の貯油タンクに使用されたコンクリートの組成物と微細構造

太平洋コンサルタント 正会員 ○沢木大介 防衛大学校 正会員 黒田一郎
 呉工業高等専門学校 正会員 市坪 誠 安部工業所 正会員 北園英明
 太平洋コンサルタント 正会員 田中敏嗣 広島工業大学 フェロー 米倉亘州夫

1. はじめに

長期材齢セメント硬化物の分析評価は、建設当時の材料事情や施工技術に関する貴重な知見を提供する¹⁾。本報告は、広島県呉市に建設されたコンクリート製貯油タンク(昭和 15 年竣工)から採取したコア試料の、組成物や微細組織の評価結果をまとめたものである。

2. 実験概要

平成 17 年にタンク側壁から採取したコア(直径 150mm、長さ約 250mm)を用いた。コアは表面から深さ 5mm 程度が中性化しており、分析用試料は非中性化部分から採取した。なお電子顕微鏡による詳細な観察により、本コンクリートにはスラグ等の混合材は認められず、ポルトランドセメントが使用されたものと考えられる。

2. 1 組成物の同定

コアの中心付近から一部を採取してハンマーで砕き、粗骨材をピンセットで除去し、さらに目開き 106 μ m のふるいで細骨材をできるだけ除去した。これをメノウ乳鉢中でよくすりつぶし、粉末 X 線回折 (XRD) 測定に供した。測定条件は、管球 Cu、管電圧 50kV、管電流 250mA、ステップ 0.02 $^{\circ}$ 、スキャン速度 5 $^{\circ}$ /分である。また同様の試料を、示差熱天秤分析 (TG-DTA) に供した。測定条件は、温度範囲 25~1000 $^{\circ}$ C、昇温速度: 10 $^{\circ}$ C/分、試料重量: 約 50mg である。

2. 2 細孔径分布の評価

コアの中心付近から一部を採取してニッパーで数 mm 角に割裂し、アセトンに浸漬して水分を除去し、真空乾燥器中で脱気・乾燥した後、水銀圧入法により細孔径分布を測定した。加圧範囲は 0.5~60000psia である。

2. 3 微細組織の評価

コアの中心付近から一部を採取して約 20mm 角に切断し、その一面を研磨して分析面とした。カーボンを蒸着し、電子線マイクロアナライザー (EPMA) により Ca、Si のマッピング分析を行なった。測定条件は、加速電圧 15kV、試料電流 5×10^{-8} A、測定時間 40msec、プローブ径 1 μ m、ピクセルサイズ 2 μ m、ピクセル数 400 \times 400 である。

3. 試験結果および考察

3. 1 組成物

XRD 及び TG-DTA の測定結果を図 1 及び図 2 に示す。XRD では石英 (Q)、長石類 (A, Mi)、雲母 (Mu)、緑泥石 (Cl) 等の骨材を構成する鉱物、水酸化カルシウム (P)、モノサルフェート (AFm)、フリーデル氏塩 (Fr)、アルミン酸石灰炭酸塩水和物 (CAC)、カトアイト (K) 等のセメント水和物が認められた。カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) は通常は結晶性が低く、XRD では検出されないことが多く、本試料で

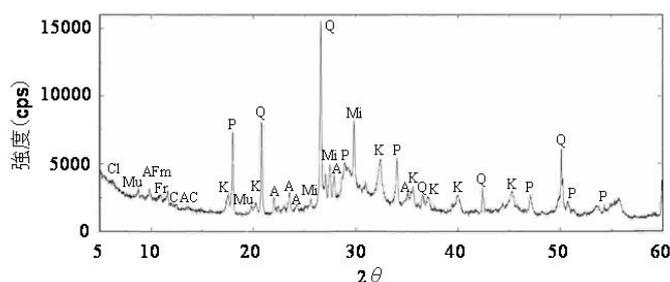


図 1 粉末 X 線回折 (XRD) 測定結果

キーワード コンクリート, 長期材齢, 粉末 X 線回折, 示差熱天秤分析, 水銀圧入法, EPMA

連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 TEL 043-498-3927 FAX 043-498-3859

も確認できなかった。未水和セメントのピークは明確ではなかった。炭酸カルシウムのピークはほとんど認められず、この部位では炭酸化がほとんど進行していないことを示した。

TG-DTA では 25~200°C 付近に吸熱・減量が認められた。セメント水和物の結合水の揮発によるものである。減量値は約 12% であり、セメントの水和が進んでいることを示す。炭酸カルシウムの脱炭酸はおおよそ 600~800°C で進行するが、その領域での吸熱・減量は小さく、XRD の結果と同様に炭酸カルシウムは極めてわずかであることを示した。

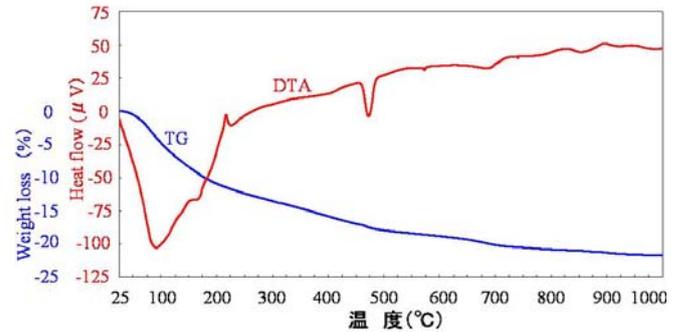


図2 示差熱天秤分析 (TG-DTA) 結果

3. 2 細孔径分布

細孔径分布の測定結果を図3に示す。1~10 μm の細孔が多く、その原因は明らかではないが、強度や種々の耐久性と密接に関係する0.005~1 μm 程度の毛細管空隙は極めて少なく、緻密なコンクリートである。また0.01 μm より小径側のゲル空隙が多く、セメントの水和進行度が高いことを示す。

3. 3 微細組織

EPMA マッピング分析により求めたCa濃度及びCa/Siモル比の分布を図4に示す。黒く表される部分は骨材、その間はセメントペーストである。セメントペーストのCa/Siモル比は、黄緑~黄色で表される1.2~2.0の範囲にあった。セメント水和物の主体であるC-S-HのCa/Siモル比は1.4~1.7程度であり、本コンクリートは通常のように主にC-S-Hから成ることが分かる。丸で囲った部分はCa濃度が高く、セメント粒子の形骸と考えられる。その内部にはCa/Siモル比が1.2~1.6である球状物が認められ、エーライト等のクリンカー鉱物の内部に生成した水和物と考えられる。セメント粒子の外周は明確ではないが、粒子径は150 μm 程度と考えられ、現代のセメントには見られない粗い粒子である。セメントの粗粒は、粉碎・分級技術の発達により明治から昭和にかけて大きく減少したが²⁾、昭和初期のセメントはいまだ粗い粒子を含んでいたことを示す結果である。

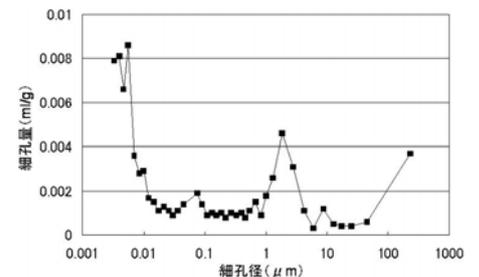
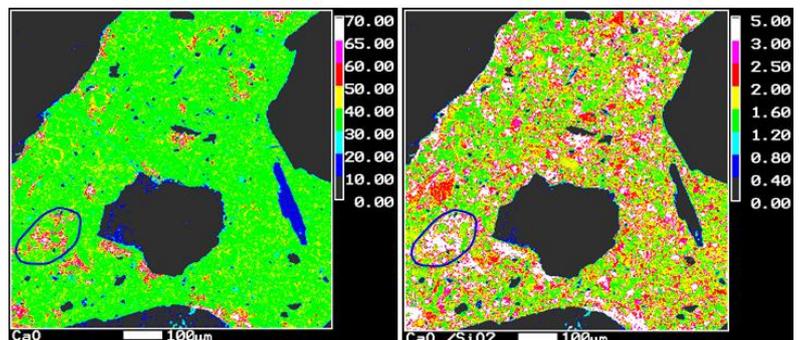


図3 細孔径分布測定結果



Ca濃度 (%)

Ca/Siモル比

図4 EPMA マッピング分析結果

4. まとめ

種々の分析結果より、本コンクリートは緻密かつ水和が十分に進行した良好なものであり、並行して行なった力学的性質の評価³⁾において良好な結果を示したと符合した。

参考文献

- 1) 沢木ら：野蒜築港跡悪水吐暗渠のセメント硬化物の分析、土木学会東北支部技術研究発表会（平成16年度）、pp.678-679（2005）
- 2) 中尾龍秀：“わが国のセメントの品質”、セメント・コンクリート、No.253、pp.27-40（1968）
- 3) 田中敏嗣ら：昭和初期の貯油タンクに使用されたコンクリートの配合推定と力学的性質、第61回年次学術講演会講演概要集、第V部門（2006）