

3.2.4 コンクリート様の塊のセメント等の分析結果

コンクリートコア試料自体の性状を明らかにする目的で、組成分析および定性・定量分析を行うと共に、コア試料の圧縮強度の測定を試みた。

実施した分析項目は、以下のとおりである。

表 3.2.14 分析項目一覧

| 分析項目 | 試料 | 備 考 |
|--------------------|----------------------|-------------------------|
| セメントの化学分析 | -1 深度 1.4 ~ 1.86m | (定量分析) JIS-R-5202 |
| X線回折 | | (定性分析) |
| 熱重量示差熱分析 TG-DTA | | 有機物含有量の予備試験 |
| 有機物分析 | | セメント混和剤分析 |
| 配合推定試験 | | コンクリート組成 (骨材 砂 セメント) |
| 圧縮強度試験 | | 供試体作成不可能なため未実施 |
| 骨材成分の観察・分類 | | 大きさ、種類、形 |

- ・圧縮強度試験用コア試料採取中に供試体が崩壊してしまい、コンクリートの圧縮強度試験は実施できなかった。
- ・コンクリートの配合は、セメント 12%、水 24%、粗骨材 21%、細骨材 33%、土壌 10%と、通常のコンクリートと比較してセメント量が少なかった。
- ・コンクリート中に、骨材・土壌以外の混入物として、木片・二枚貝・ビニール膜・廃アスファルト等が認められた。
- ・廃棄物由来と推定される他の有機物が多量に混入していたため、残存コンクリート用化学混和剤を検出することはできず、混和剤の有無からコンクリートの打設年代を推定することはできなかった。

1) 試験方法

圧縮強度試験用コンクリート コア試料の採取

分析に用いた試料は、 - 1 試料の深度 1.4 ~ 1.86m 間のコアを用いた。

コア試料の抜き取りには、内径 47mm のダイヤモンドビットを装着したコンクリート用コアドリルを使用し、ビットの挿入深さは直径の 2 倍以上とした。(写真 2)

組成分析

(1) 組成分析用試料の採取

コンクリート試料を 5 ~ 10mm 程度に粗粉碎し、105 ° で 24 時間以上、一定質量となるまで乾燥機中で乾燥した後、室温まで冷却した。

粗粉碎したコンクリート試料中で、骨材、土壌、貝殻など、セメントペースト以外の部分ができる限り少ない部分を分取し、めのう乳鉢中で注意深く粗砕して、セメントペースト部分のみを採取した(試料 C1)。さらに別途、有機物分析専用、少量ではあるが混入有機物が少ないような試料を追加採取した(試料 C2)。

混入している細骨材をできる限り粉砕しないように、かつ、セメントペースト部分のみを粉砕するように、得られたセメントペースト部分をめのう乳鉢で注意深く粉砕した。(写真 13)

粉砕したセメントペースト部分を目開き 90 μm のステンレス製ふるいでふるい分け、90 μm 通過分を分析用試料とした。

(2) X線回折分析

試料中の鉱物を同定する目的で、粉末 X線回折を行った。

測定条件は、X線管の印加電圧 50kV、印加電流 150mA、

走査範囲 2 ~ 60 CuK 2 °、走査速度 1 ° / 分、

発散スリット幅 1 °、散乱スリット幅 1 °、受光スリット幅 0.3mm とした。

(3) 熱重量示差熱分析(TG-DTA)

試料中のセメント水和物、有機物を同定・定量する目的で、熱重量示差熱分析を行った。)

測定条件は、120ml / 分 空気気流中、昇温速度 10 ° / 分、標準試料 -Al₂O₃ とした。

(4) 有機物分析

試料中の微量の有機物を検出する目的で、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析(熱分解 GC/MS)を行った。

測定条件は、試料量 10mg、熱分解温度 590 ° とした。

(5) 化学分析

試料中のセメントの化学組成を推定する目的で、日本工業規格 JIS R 5202 セメントの化学分析方法に準じ、化学分析を行った。

配合推定

(1)コンクリートの配合推定用試料の採取

コンクリート試料を5～10mm程度に粗粉碎し、105℃で24時間以上、一定質量となるまで乾燥機中で乾燥した後、室温まで冷却した。

コンクリートの乾燥前後の質量から、以下の式によって、コンクリートの含水率を算出した。

$$(\text{含水率}) = 100 \times [(\text{乾燥前質量}) - (\text{絶乾質量})] \div (\text{絶乾質量})$$

(2)コンクリートの配合推定方法

乾燥させた試料を四分法で縮分した後、400gを量り取って、プラスチック製容器に入れ、塩酸(1+100)と固液比1:10で混合後、各試料の粒がお互いにできる限り擦れ合わないよう緩やかに攪拌した。24時間攪拌後、5種Cのろ紙を用いて不溶解残渣と塩酸溶液をろ別した。

不溶解残渣は蒸留水でよく洗浄した。ろ液は分取して、EDTA(エチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム)によるキレート滴定によって酸化カルシウム量を定量した。

不溶解残渣に対して毎回新たな塩酸(1+100)を使用し、上記溶解操作を3回繰り返した。

最終的に得られた不溶解残渣を105℃で絶乾状態にした後、JIS A 1102 骨材のふるい分け試験方法に準じ、目開き75・150・300・600μmおよび1.18・2.36・4.75・9.5・16mmのふるいでふるい分け、質量を測定した。直径5mm以上の粒子を粗骨材、直径5mmから75μmの間の粒子を細骨材、直径75μm以下の粒子を土壌と見なした。

コンクリートの見かけ密度(単位容積質量)を、水中質量法(アルキメデス法)で測定した。すなわち、コンクリートの気中質量と水中質量を測定し、以下の式によって、コンクリートの見かけ密度を算出した。

$$(\text{見かけ密度}) (\text{kg/m}^3) = (\text{気中質量 g}) \div [(\text{気中質量 g}) - (\text{水中質量 g})] \times 1000$$

(3)骨材の目視分類

(2)で得られた粗骨材・細骨材を目視により分類した。

2)試験結果

組成分析

(1)X線回折分析

組成分析用試料C1および有機物分析専用追加採取試料C2のX線回折結果を図3.2.8に示した。

セメントペースト部分の主成分は炭酸カルシウム、石英、長石であった。

炭酸カルシウムはセメントに起因し、打設後、セメントと水との反応により生成した水酸化カルシウムや珪酸カルシウム水和物などが空気中の二酸化炭素と反応して、炭酸カルシウムが生成したと推定された。

一方、石英や長石は骨材に起因すると推定された。

また、粘土鉱物(モンモリロナイト、ハロイサイト)の混入が認められた。

さらに、有機物分析用に少量のみ追加採取した試料C2中には、ヘミカーボアルミネート(3CaO・Al₂O₃・1/2CaSO₄・1/2CaCO₃・12H₂O)と二水石膏(CaSO₄・2H₂O)が認められた。これらは、セメント中のアルミン酸カルシウム(3CaO・Al₂O₃)と石膏(CaSO₄)と水(H₂O)との反応により生成したモノサルフェート(3CaO・Al₂O₃・CaSO₄・12H₂O)が空気中の二酸化炭素(CO₂)と反応して生成したと推定された。

セメントの混和材として使用される天然ボゾランや高炉スラグ・フライアッシュなどは認められなかった。

【凡例】

| | |
|----------|-----------------|
| Q : 石英 | C : 炭酸カルシウム |
| F : 長石類 | H : ヘミカーボアルミネート |
| L : 粘土鉱物 | G : 二水石膏 |

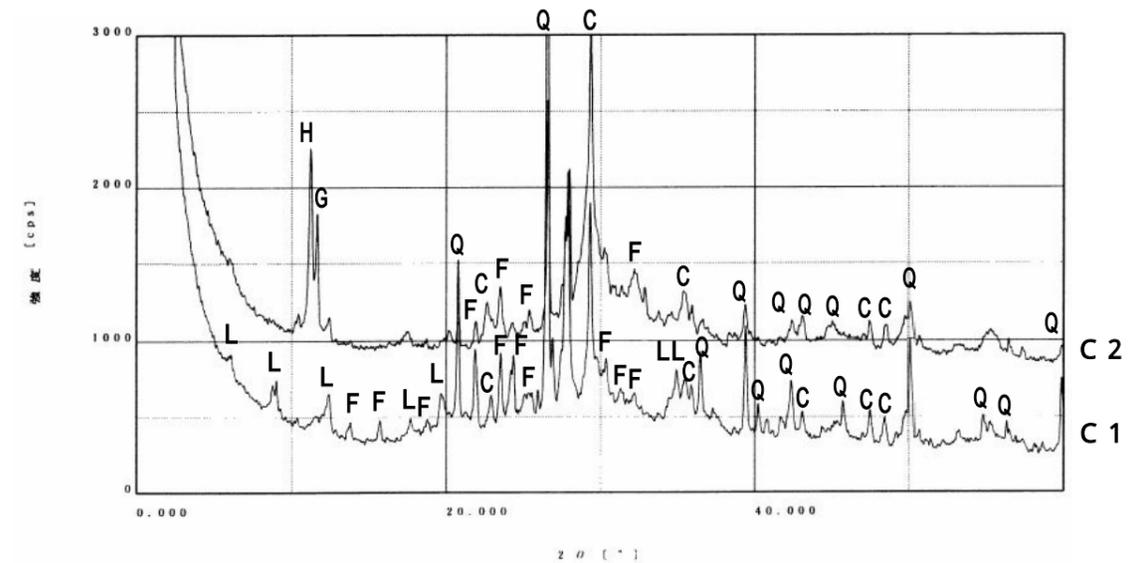


図3.2.8 粉末X線回折図

(2)化学分析

試料 C1 の化学分析の結果を表 1 に示す。

不溶残分 (insol.) は、混入した土壌や骨材分などであり、強熱減量 (ig. loss) は主にセメントと反応した水であると推定されるため、これらの成分を除いて、100%に換算した結果を表 1 に併記した。

粉末 X 線回折においては、セメントの混和材として使用される天然ポゾランや高炉スラグ・フライアッシュなどは認められなかった。このことから、化学分析の結果は、使用セメントの組成を示していると判断される。

そこで、セメントの水硬率 (HM) を以下の式を用いて算出し、表 3.2.15 に併記した。

$$\text{水硬率 (HM)} = (\text{CaO} - 0.7 \times \text{SO}_3) \div (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

セメントペーストの水硬率は 0.94 であった。

日本国内で主に使用されてきた普通ポルトランドセメントの化学組成の一例を表 3.2.16 に示す。

試料 C1 の水硬率は、日本国内で主に使用されてきた普通ポルトランドセメントと比較して著しく小さい。これは、普通ポルトランドセメントと比較して、酸化カルシウム量が著しく少ないことに起因する。酸化カルシウム量が少ない原因として、コンクリートが屋外に打設されたため、長い年月の間に雨水等によってコンクリート中の酸化カルシウム分が溶脱してしまった可能性も否定できないが、原因は不明である。

したがって、セメントペーストの化学組成は、コンクリートの打設時に使用されたセメントの化学組成を反映していない可能性もあるため、セメントペースト部分の化学組成からコンクリートの打設年代を推定することはできなかった。

表 3.2.15 試料 C1 の化学分析結果および水硬率

| 試料 | insol. | ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | 合計 |
|----|--------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|-------|
| C1 | 36.81 | 17.50 | 11.28 | 6.43 | 4.33 | 22.74 | 1.31 | 2.54 | 0.06 | 0.12 | 85.62 |

| 試料 | insol. | ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | 合計 |
|----|--------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|--------|
| C1 | ---- | ---- | 23.11 | 13.17 | 8.87 | 46.59 | 2.68 | 5.20 | 0.12 | 0.25 | 100.00 |

| 試料 | HM |
|----|------|
| C1 | 0.94 |

[注] ig. loss は、熱重量示差熱分析で測定した

表 3.2.16 普通ポルトランドセメントの化学組成および水硬率の一例

| 試料 | insol. | ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | 合計 |
|-------|--------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|-------|
| 普通 PC | 0.17 | 1.78 | 21.06 | 5.15 | 2.80 | 64.17 | 1.46 | 2.02 | 0.28 | 0.42 | 97.53 |

| 試料 | insol. | ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | 合計 |
|-------|--------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|--------|
| 普通 PC | ---- | ---- | 21.63 | 5.29 | 2.88 | 65.91 | 1.50 | 2.07 | 0.29 | 0.43 | 100.00 |

| 試料 | HM |
|-------|------|
| 普通 PC | 2.16 |

[出典] セメントの常識 セメント協会 (2004)

混和剤分析

(1) 熱重量示差熱分析(TG-DTA)

熱重量示差熱分析結果を図 3.2.9 および図 3.2.10 に示した。

室温から 200 までの減量は、主にセメント水和物の脱水反応、700 前後の大きな減量は、炭酸カルシウムの脱炭酸反応に相当すると推定された。

組成分析用試料 C1 (図 3.2.9) には、330 付近に有機物の燃焼によると推定される大きな発熱減量ピークが認められた。この大量の有機物の混入は、セメントペースト中のコンクリート用有機混和剤の分析を妨害する可能性が予測された。そこで、有機物分析専用、少量ではあるが混入有機物が少ないような試料 C2 を追加採取した。

有機物分析専用少量だけ追加採取した試料 C2 (図 3.2.10) には、試料 C1 に認められたような 330 付近における有機物の燃焼によると推定される大きな発熱減量ピークは認められなかった。したがって、試料 C2 は、試料 C1 と比較して、微量な有機物の分析用試料として適していると判断された。

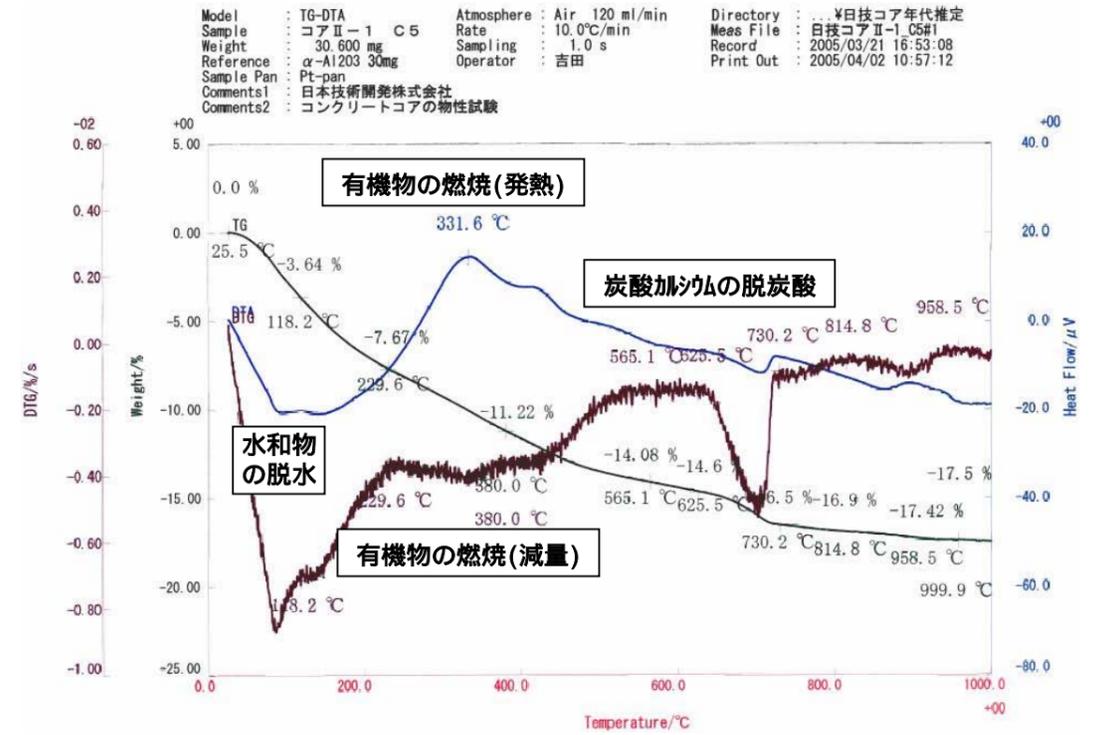


図 3.2.9 熱重量示差熱分析結果 (試料 C1)

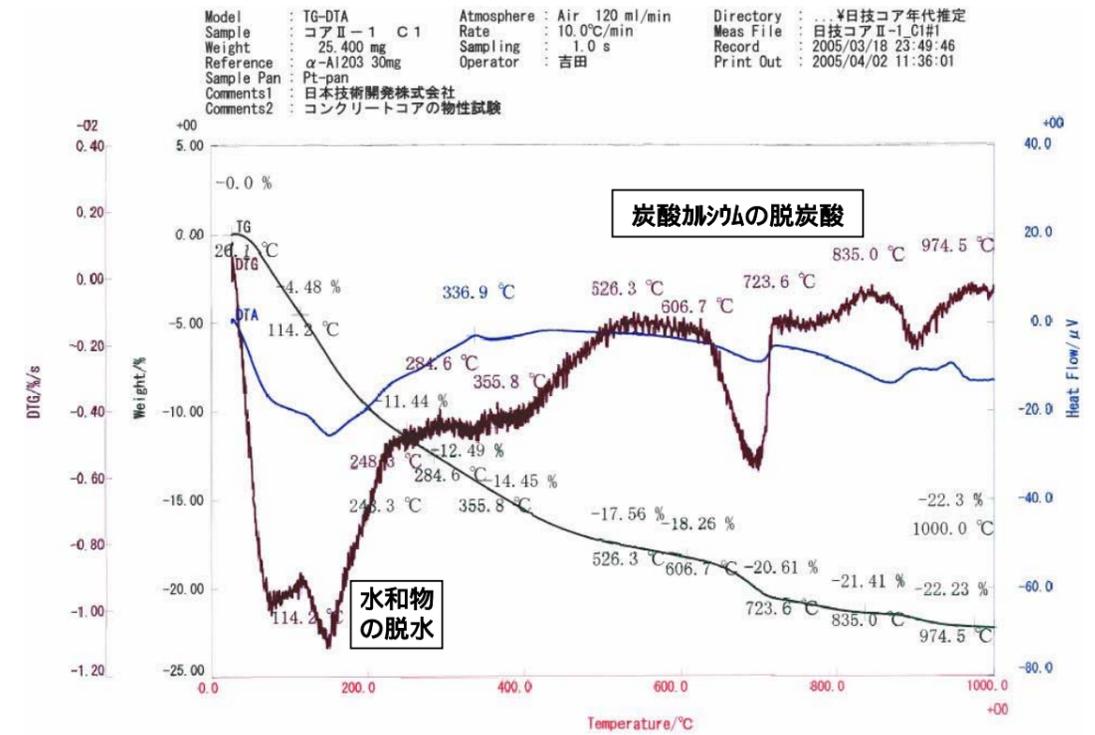


図 3.2.10 熱重量示差熱分析結果 (試料 C2)

(2)有機物分析

試料 C2 の熱分解ガスクロマトグラフ質量分析（熱分解 GC/MS）の結果を図 3.2.11 に示す。

試料 C2 の熱分解生成物として、ベンゼン (C_6H_6)、アセトニトリル (CH_3CN)、トルエン ($C_6H_5-CH_3$)、ブタノール (C_4H_9OH)、スチレン ($C_6H_5-CH=CH_2$)、ナフタレン ($C_{10}H_8$)、メチルナフタレン ($C_{10}H_8-CH_3$)、ビフェニル ($C_6H_5-C_6H_5$)、フェノール (C_6H_5-OH) などが検出された。

このような熱分解生成物を生ずる高分子物質としては、塩化ビニルなどが挙げられる。

コンクリート試料中には、有機質の薄いシート片が目視で確認された。この有機質シート片の熱分解 GC/MS の結果を図 3.2.12 に示す。

有機質シート片の熱分解生成物として、ベンゼン (C_6H_6)、トルエン ($C_6H_5-CH_3$)、スチレン ($C_6H_5-CH=CH_2$)、ナフタレン ($C_{10}H_8$)、メチルナフタレン ($C_{10}H_8-CH_3$)、ビフェニル ($C_6H_5-C_6H_5$)、フェノール (C_6H_5-OH) などが検出された。

試料 C2 の熱分解生成物は、コンクリート試料中に混入していた有機質シート片の熱分解生成物と類似していた。したがって、試料 C2 中の有機物は、コンクリート試料中に混入していた有機質シート片と推定された。

一方、上記以外の成分でコンクリート用化学混和剤に起因すると推定される成分は、試料 C2 中には確認できなかった。したがって、コンクリート中の化学混和剤の有無によりコンクリート打設年代を推定することはできなかった。

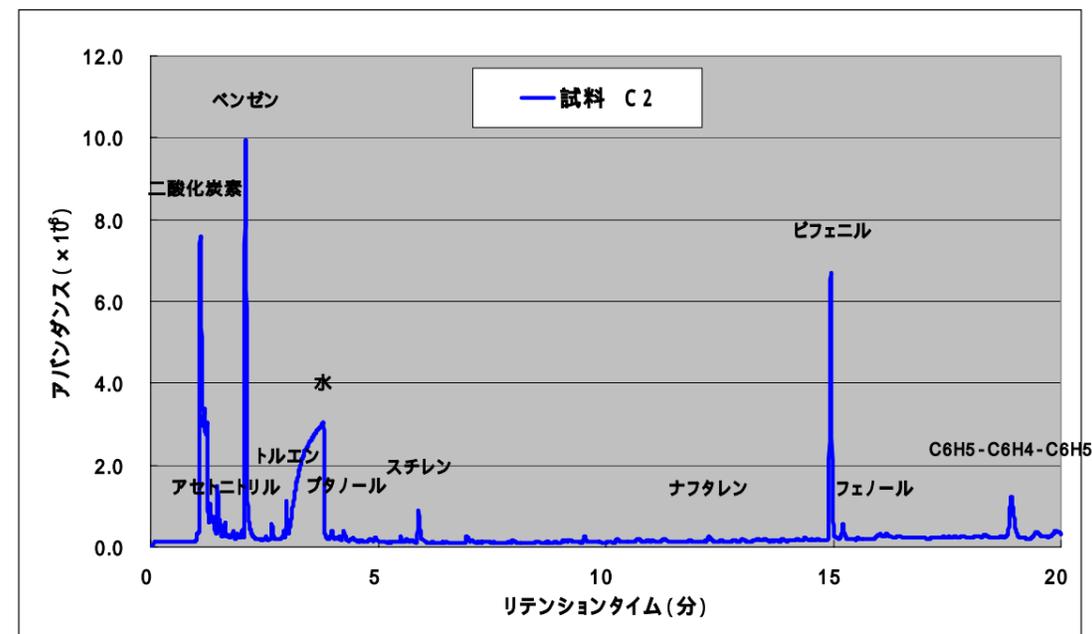


図 3.2.11 試料 C2 の熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 クロマトグラム

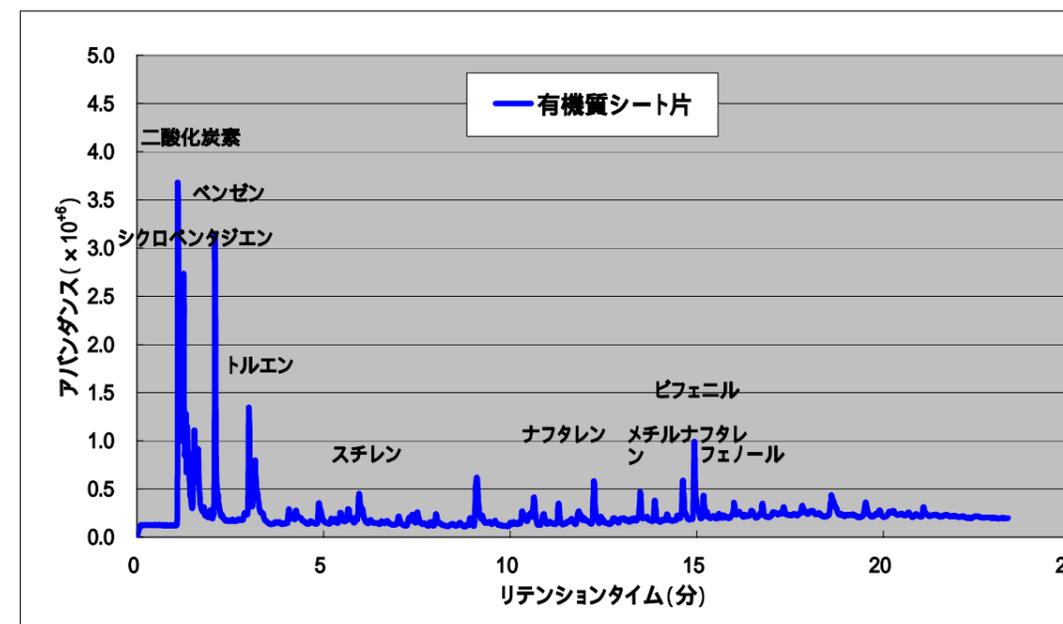


図 3.2.12 有機質シート片の熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 クロマトグラム

配合推定

(1) コンクリートの含水率

105 の乾燥機中で絶乾状態まで乾燥させたコンクリートの質量を表 3.2.17 に示す。得られた絶乾質量から算出したコンクリートの含水率を、表 3.2.17 に併記した。

表 3.2.17 コンクリートの含水率

| | |
|-----------|-------|
| 乾燥前質量 (g) | 467.3 |
| 乾燥後質量 (g) | 376.3 |
| 含水量 (g) | 91.0 |
| 含水率 (%) | 24.2 |

(2) コンクリートの配合推定

コンクリートの塩酸溶解による配合推定結果を表 3.2.18 に示す。

コンクリートの塩酸 (1+100) 不溶解残渣のふるい分け試験結果を表 3.2.19 に示す。

コンクリートの見かけ密度の測定結果を表 3.2.20 に示す。

塩酸溶解分は (セメント + 結合水) である、表 3.2.15 に示した試料 C1 の分析結果において、セメント量は SiO₂ から K₂O までの合計量 (48.81%)、結合水量は ig. loss (17.50%) に相当する、と仮定する。コンクリート中の塩酸溶解分は絶乾状態で約 16 質量% (表乾状態で約 12 質量%) であったことから、以下の式により、コンクリート中のセメント量は絶乾状態で約 12 質量% (表乾状態で約 9 質量%) であったと推算された。

$$(\text{コンクリート中のセメント量}) = (\text{コンクリート中の塩酸溶解分}) \times [48.81 \div (48.81 + 17.50)]$$

一方、塩酸溶解液中に溶出した酸化カルシウム (CaO) 量は、溶出操作 3 回の合計で 22.7g であった。コンクリート試料の総量が 400g であったことから、コンクリートから溶出した CaO 量はコンクリート全体の 5.7% に相当した。表 3.2.15 に示した試料 C1 の分析結果 (CaO 量 46.59%) から、試料 C1 の組成を持つセメントの含有量は絶乾状態で約 12% と推定された。この値は、塩酸溶解分から推定した結果 (約 9%) と概ね一致した。

なお、同様に、以下の式により、コンクリート中の結合水量は絶乾状態で約 4 質量% (表乾状態で約 3 質量%) であったと推算された。

$$(\text{コンクリート中の結合水量}) = (\text{コンクリート中の塩酸溶解分}) \times [17.50 \div (48.81 + 17.50)]$$

表 3.2.19 に示すように、コンクリート中には質量割合で約 1 割以上の土壌 (直径 75 μm (0.075mm) 以下) が混入していた。また、粗骨材は、絶乾状態で約 28% (含水状態で約 21%)、細骨材は、絶乾状態で約 28% (含水状態で約 33%) であった。

コンクリートの見かけ密度は約 2000kg/m³ であった。この値は、通常のコンクリート (約 3200kg/m³) と比較して、著しく小さい。この理由は、土壌など夾雑物が混入していることとコンクリートの組織が多孔質であることと推定された。

以上で得られた結果を取りまとめ、推定されたコンクリートの配合を表 3.2.21 に示した。見かけ密度を用いて、1m³ 当たりの質量に換算し、表 3.2.21 に併記した。

表 3.2.18 塩酸溶解による配合推定結果

| 分類 | 試料 | 質量 (g) | 絶乾状態 (質量%) | 含水状態 (質量%) |
|--------|-------|--------|------------|------------|
| コンクリート | 元試料 | 400.0 | 100.0 | 75.8 |
| セメント | 塩酸溶解分 | 64.6 | 16.1 | 12.2 |
| 骨材 | 不溶解残渣 | 335.4 | 83.9 | 63.6 |

$$[\text{注}] (\text{含水状態}) = (\text{絶乾状態}) \times [100 - (\text{含水率})]$$

表 3.2.19 塩酸不溶解残渣のふるい分け試験結果

| 分類 | ふるい目開き (mm) | ふるい残分 (g) | ふるい残分 (質量%) | | | 分類別 |
|-----|-------------|-----------|-------------|------|------|------|
| | | | 骨材中 | 絶乾状態 | 含水状態 | |
| 粗骨材 | 9.50 | 93.56 | 27.9 | 23.4 | 17.7 | 21.0 |
| | 4.75 | 17.3 | 5.2 | 4.3 | 3.3 | |
| 細骨材 | 2.36 | 46.32 | 13.8 | 11.6 | 8.8 | 33.2 |
| | 1.18 | 31.62 | 9.4 | 7.9 | 6.0 | |
| | 0.600 | 25.63 | 7.6 | 6.4 | 4.9 | |
| | 0.300 | 26.73 | 8.0 | 6.7 | 5.1 | |
| | 0.150 | 28.03 | 8.4 | 7.0 | 5.3 | |
| | 0.075 | 16.78 | 5.0 | 4.2 | 3.2 | |
| 土壌 | 受皿 | 49.46 | 14.7 | 12.4 | 9.4 | 9.4 |
| 合計 | | 335.43 | 100.0 | 83.9 | 63.6 | 63.6 |

表 3.2.20 見かけ密度 測定結果

| | |
|----------------------------|-------|
| 気中質量 (g) | 557.2 |
| 水中質量 (g) | 279.5 |
| 差 (-) | 277.7 |
| 見かけ密度 (kg/m ³) | 2006 |

表 3.2.21 コンクリート コア供試体の配合推定結果

| | セメント | 水 | 粗骨材 | 細骨材 | 土壌 | 合計 |
|-------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| コンクリートの配合 (質量%) | 13.5 | 26.7 | 23.2 | 36.6 | ----- | 100.0 |
| コア供試体の配合 (質量%) | 12.2 | 24.2 | 21.0 | 33.2 | 9.4 | 100.0 |
| コア供試体の配合 (kg/m ³) | 246 | 485 | 422 | 666 | 188 | 2006 |

[注] (kg/m³) = (質量%) × (見かけ密度 2006(kg/m³))

(3)骨材の目視分類

コンクリート試料を塩酸 (1+100) で溶解し、得られた不溶解残渣を目視で分類した。

不溶解残渣中には、骨材・土壌以外に廃棄物に由来すると推定されるものとして、木片・二枚貝・ビニール膜・廃アスファルト等が認められた (写真 1)



【木片】



【二枚貝】



【ビニール膜】



【廃アスファルト】

写真 1 コンクリート コア試料中の廃棄物

圧縮強度試験

(1) 圧縮強度試験用コンクリート コア試料の採取

コンクリート コア試料は直径 100mm のコアをコンクリート切断機で縦方向に 2 分割した半径約 50mm の半円柱状であった。内径 47mm のダイヤモンドビットを装着したコンクリート用コアドリルを使用し、圧縮強度試験用コア試料の採取を試みた(写真 2)。しかし、土壌の混入と多孔質な組織のためにコンクリートの強度が低く、ダイヤモンドビット中からコア試料を取り出す時にはコア供試体が崩壊してしまい(写真 3)、試料の採取が不可能であった。

したがって、コンクリートの圧縮強度試験は実施できなかった。



写真 2



写真 3

3) まとめ

使用セメントの化学組成によるコンクリートの打設年代の推定

コンクリートのセメントペースト部分の化学組成を分析した結果、打設時の化学組成が変化している可能性があるとして推定された。したがって、使用セメントの化学組成からコンクリートの打設年代を推定することはできなかった。

コンクリート中の化学混和剤の有無によるコンクリートの打設年代の推定

コンクリート中に廃棄物由来と推定される他の有機物が多量に混入していたため、微量と推定される残存コンクリート用化学混和剤を検出することはできなかった。したがって、コンクリート中の化学混和剤の有無からコンクリートの打設年代を推定することはできなかった。

コンクリートの配合推定

コンクリートの配合は以下のように推定された。

コンクリート中には土壌が約 1 割混入していた。

セメント 12%、水 24%、粗骨材 21%、細骨材 33%、土壌 10%

コンクリート中の骨材(混入物)の目視分類

コンクリート中には、骨材・土壌以外の混入物として、木片・二枚貝・ビニール膜・廃アスファルト等が認められた。

コンクリートの圧縮強度

コアドリルによる圧縮強度試験用コア試料の採取を試みたが、土壌の混入と多孔質な組織に起因してコンクリートの強度が低いために、コア採取中に供試体が崩壊してしまい、試料の採取が不可能であった。したがって、コンクリートの圧縮強度試験は実施できなかった。