

コンクリートならびにその使用材料の性状解明に対する 化学的・鉱物学的手法の適用例

喜 田 大 三
齋 藤 裕 司

Application of Chemical and Mineralogical Methods for Analyzing Properties of Concrete and it's Component Materials

Daizo Kita
Hiroshi Saito

Abstract

This paper deals with examples of application of chemical and mineralogical methods for analyzing the properties of concrete and it's component materials. Mechanical methods have usually been applied for this purpose, but there are many problems which cannot be solved by mechanical methods.

This paper describes examples of application in concrete engineering and clarifies the usefulness of the chemical and mineralogical methods. The problems dealt with in this paper are (1) study of concrete exposed to fire, (2) components of Mt. Usu volcanic ashes corrosive to reinforced concrete, (3) causes of spalling of concrete, and (4) investigation of hazardous substances in trial production of artificial lightweight aggregate made by solidifying sludge from metal plating.

概 要

本報告はコンクリートおよびその使用材料の性状を解明するための化学的・鉱物学的手法の適用例を述べたものである。従来から、コンクリートの性状解明に有効な手法として力学的手法が多用されてきた。しかし、この手法にも適用限界があり、また解析不可能な問題も数多い。ここでは、力学的手法では解明できない例を報告し、コンクリートの性状解明のための化学的・鉱物学的手法の有用性を明らかにしている。本報告で取扱った問題は(1)火害を受けたコンクリートの性状調査、(2)有珠火山灰中の鉄筋コンクリートを侵食する物質の検討、(3)剝離をおこしたコンクリートの原因調査、(4)メッキスラッジを固化して試作した人工軽量骨材中の有害物質の検定などである。

1. 火害を受けたコンクリートの性状調査例

1.1. まえがき

現場近くで発生した小規模な火災によって、新築中の建物の躯体コンクリートの一部が被災し、その程度を明らかにして補修方法を検討する必要が生じた。

コンクリートが火害を受けたときの影響はこれまでもいろいろ調査されており、それらの報告¹⁾によれば、受熱温度が500℃以下ならばコンクリートの強度はある程度徐々に回復するといわれている。したがって、コンクリートの受熱温度を正確に把握できることが望まれ、そのための試験方法も提案²⁾³⁾されている。しかし本現

場の場合、コンクリートが消火用の水をかぶってから1週間経過しており、それらの方法をそのまま適用することは困難である。そこで、熱分析法を適用しコンクリートの加熱性状変化を調査して、コンクリート試料の火害による被災程度を検討することにした。ここではその検討結果ならびに現場における中性化試験の結果を報告する。

1.2. 試料と実験法

1.2.1. 試料の採取と調整 現場における被災状況の調査および中性化試験を行なった後最も被災程度が大きいと推定される大梁部分と小梁部分からコンクリート試料(長さ; 20 cm, 幅 10 cm, 奥行; 5 cm)をはつり取っ

た（採取位置は図一1参照）。また、比較の試料として、被災していない壁からもサンプルを採取した。それぞれの試料は110℃で12時間炉乾燥し、大梁、小梁の両試料については表面から10 mm までの範囲（以下“下”と記す）および20~40 mm までの範囲（以下“中”と記す）を分取して、それぞれメノウ乳鉢でできる限り骨材が含まれないように200メッシュ以下に微粉碎し、熱分析に供した。

1.2.2. 実験法

(1) 中性化試験

現場において、適宜コンクリートを表面から10~30 mm の深さにはつり、その断面に1%のフェノールフタレンのアルコール溶液を噴霧して、淡赤色を呈する部分までの深さを測定した。

(2) 熱分析（加熱重量変化測定：TGA）

主なセメント水和物はゲル状の水和鉱物（ $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ）、結晶性の水酸化カルシウム（ $Ca(OH)_2$ ）に大別され、一部に炭酸カルシウム（ $CaCO_3$ ）が含まれる。これら鉱物は加熱すると特定の温度領域で脱水または分解現象が生じ、それに重量変化が伴う。したがって、昇温しながら得られるセメント水和物の減量値からセメント水和物を構成する各種の鉱物の存在割合を推定することができる。

今回使用した熱分析装置（島津製、TG-20型）の測定条件は下記の通りである。

雰囲気：空气中、感度；10 mg フルスケール、熱電対

クロメル-アルメル、昇温速度；10℃/min、試料量；35.5~51.0 mg

1.3. 測定結果と検討

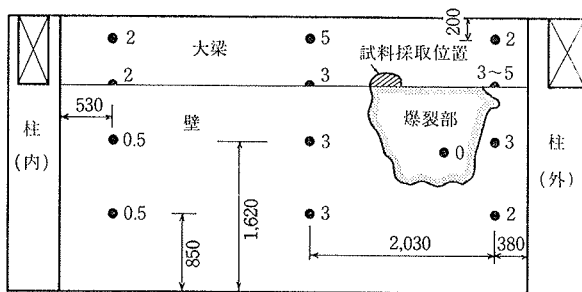
1.3.1. 中性化試験 現場の中性化試験結果を図一1に示す。図示したように、被災したコンクリートの中性化の範囲は室の中央部で3~5 mm とやや大きく、外側で2~3 mm で、内側で0.5~3 mm とやや小さい。一方、図示していないが、被災していないコンクリートの中性化範囲は0.5~1 mm 程度で、この値に比べ壁の内側の下部および小梁の外側の上部を除いていずれもやや大きい値を示している。この主原因は火災によって室内のCO₂ガス濃度が高まったこと、温度上昇によってコンクリート表面の収縮によるひび割れが生じ、それにそってCO₂ガスがコンクリート内部に浸透したためと考えられる。コンクリート表面の細かいひび割れは肉眼でも観察されその深さは1~2 mm 程度であった。なお、爆裂をおこした剥り面は中性化していない。

1.3.2. TGA 試験 大梁と小梁から採取した各試料の加熱重量変化曲線（TGA 曲線）を無被災試料とともに図一2に示す。

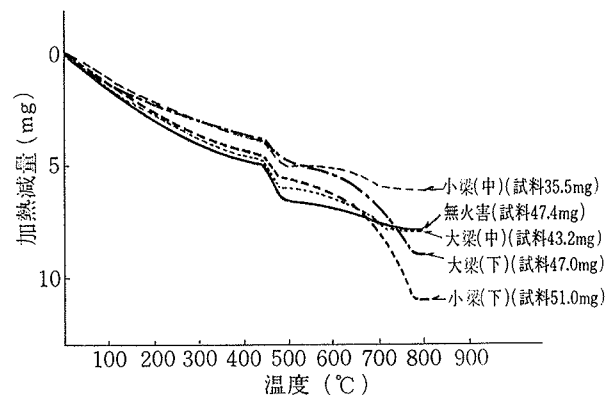
いずれの試料のTGA 曲線も110℃までは吸着水の脱水に伴う急激な減量、110~440℃におけるゲル水の脱水に伴うゆるやかな減量、440~480℃におけるCa(OH)₂の脱水（ $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O \uparrow$ ）に伴う急激な減量、および600~750℃におけるCaCO₃の分解（ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$ ）に伴う減量を示している。

さて、図一2に示した各温度における減量値は供試した試料の量および吸着水量によって当然異なる。そこで、各試料間の差異を調べるため、三つの温度領域（110~440℃、440~480℃、600~750℃）における減量値（G₁、G₂、G₃）と800℃でほぼ一定となる脱水残査量（G₀）との比を算出し、表一1に示した。

表示したように、無被災試料に比べて、大梁（下）、小梁（下）の両試料はゲル状の水和鉱物と水酸化カルシウムの



図一1 試料採取位置と現場の中性化試験結果



図一2 各試料のTGA 曲線

試料	採取量 (mg)	減量 (mg)			脱水後残査 (G ₀) (mg)	減量割合 (%)		
		G ₁ 110~ 440°C	G ₂ 440~ 480°C	G ₃ 480~ 720°C		G ₁ /G ₀	G ₂ /G ₀	G ₃ /G ₀
無火害(1)	47.4	3.10	1.45	1.25	39.6	7.8	3.7	3.2
無火害(2)	43.0	2.76	1.14	1.25	35.7	7.7	3.2	3.5
大梁(中)	43.2	2.95	1.28	1.87	35.3	8.4	3.6	5.3
小梁(中)	35.5	2.40	1.05	1.15	29.4	8.2	3.6	3.9
大梁(下)	47.0	2.27	0.95	4.15	38.1	6.0	2.5	10.9
小梁(下)	51.0	2.85	0.93	2.52	40.0	7.1	2.3	6.3

表—1 三つの温度領域における減量比

含有割合を示す G₁/G₀, G₂/G₀ 値はいずれも小さく、炭酸カルシウムの含有割合を示す G₃/G₀ 値は2~3倍と大きな値を示す。このことは両試料が火害を受けていると判定される。一方、大梁(中), 小梁(中)の両試料の G₁/G₀, G₂/G₀, および G₃/G₀ 値はいずれも無被災試料に比べてやや大きな値を示したが、ほぼ類似の値である。このことはこれら両試料はほとんど火害を受けていないと判定される。なお、大梁(中), 小梁(中)の両試料でやや大きな値を示した主原因として、使用セメントの組成のバラツキによる差ならびに養生条件の差などが考えられる。

1.4. まとめ

今回の調査を通して以下のことが判明した。

- (1) 中性化試験によって火害程度のおおよそを推定できる。
- (2) TGA 試験によってコンクリート中のセメント水和物の含有割合の比較検討ができ、その結果から火害を受けた影響範囲の推定が可能であり、本現場の被災範囲は表面から 20 mm までと推定された。

2. 有珠火山灰中に含まれる鉄筋コンクリートを侵食する物質の検討例

2.1. まえがき

有珠山の噴火に伴う火山灰が初期材齢の鉄筋コンクリート上に堆積し、その後の降雨などによる火山灰中の可溶成分の溶出が鉄筋コンクリートに悪影響を与えることが懸念された。ここではコンクリートならびに鉄筋の侵食に限って検討することにし、火山灰の化学組成と火山灰から溶出してくる侵食成分を調査した結果を報告する。

従来からコンクリートを侵食する物質はいろいろ調査され有害な物質は明らかにされているが、それらの結果を総合した適切な判定基準は日本にない。しかしドイツでは DIN 4030 (表—2 参照) に侵食性を示す水の判定基準が規格化されており、ここではこの規準を参考にすることにした。

実施にあたっては、2.3.1 に後述のように、この火山灰は石英安山岩に由来すると考えられたので、溶出試験においては溶出液の pH, SO₄²⁻ 量と鉄筋に有害な Cl⁻ 量を確認のため測定した。

項目	弱い侵食性	強い侵食性	非常に強い侵食性
PH	6.5~5.5	5.5~4.5	4.5以下
CO ₂ mg/ℓ	15~30	30~60	60以上
NH ₄ ⁺ mg/ℓ	15~30	30~60	60以上
Mg ²⁺ mg/ℓ	100~300	300~1500	1500以上
SO ₄ ²⁻ mg/ℓ	200~600	600~3000	3000以上

表—2 侵食性を示す水の判定規準 (DIN 4030)

2.2. 試料と実験法

2.2.1. 試料とその調整 現場から入手した火山灰を 200 メッシュ以下に微粉碎し、12時間 110°C で乾燥して化学分析に供した。つぎに、粒径が 1~5 mm の火山灰を節別し溶出試験に供した。

2.2.2. 実験法

(1) 化学分析

火山灰の化学組成は一般に行なわれているケイ酸塩鉱物の化学分析法⁴⁾ に準じて行なった。

(2) 溶出試験

火山灰 100 g に蒸留水 500 ml を加え、往復振とう機で 6 時間振とうした後、ろ紙 (No. 4) でろ過したろ液の pH をガラス電極法で測定するとともに、その中の Cl⁻ と SO₄²⁻ 量を測定した。

2.3. 分析結果と検討

2.3.1. 火山灰の化学組成 分析結果を表—3 にしめす。なお、参考までに安山岩の化学組成も併記した。表示したように、この火山灰は安山岩より SiO₂ 含有量が多く、石英安山岩に相当するものと推定される。また、火山灰中に含まれる有害成分は非常に微量で、例えば硫酸塩含有量の指標となる SO₃ 量は 0.02% 以下で、硫酸塩はほとんど含まれていないと判定される。

	%表示								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Total
火山灰	69.14	13.84	5.40	4.98	1.40	4.06	0.80	<0.02	99.64
安山岩	54.20	17.17	8.97	7.92	4.36	3.67	1.11	—	97.40

表—3 火山灰の化学組成

2.3.2. 溶出液の pH と Cl⁻, SO₄²⁻ 含有量 溶出液の pH ならびに Cl⁻ と SO₄²⁻ の分析結果を表—4 にしめす。溶出液の pH は 8.8 と弱アルカリ性を示しコンクリートを侵食しないと判定される。また、Cl⁻ 量は 3.4 ppm, SO₄²⁻ 量は 2.0 ppm 以下とごく微量であり、2.3.

pH	Cl ⁻ 量 ppm	SO ₄ ²⁻ 量 ppm
8.8	3.4	<2.0

表—4 溶出液の分析結果

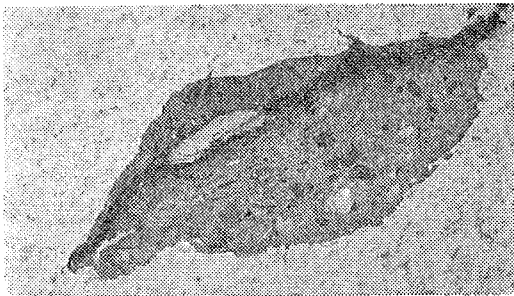


写真-1 コンクリートの剝離状態

1.に前述の結果からも容易に推定されるように、有害成分はほとんど溶出しないと判定される。

2.4. まとめ

初期材齢のコンクリート上に堆積した有珠火山灰の化学組成ならびに水に可溶な成分を調べた結果、鉄筋コンクリートに有害な成分は含まれておらず、鉄筋コンクリートに対して無害であると判定された。

3. 剝離をおこした硬化コンクリートの原因調査例

3.1. まえがき

某建物のごく一部のコンクリートが打設してから約8カ月で小規模な剝離現象をおこした。その際、剝離面には必ず白色物質がレンズ状に介在しており（写真-1参照）剝離現象とこの物質の間には何らかの因果関係があると推定された。ここでは、X線分析と化学分析を行なってこの物質を明らかにし、剝離原因との因果関係を検討した結果を以下に報告する。

3.2. 試料と実験法

3.2.1. 試料 現場から採取したコンクリートに介在する白色物質。

3.2.2. 実験法

(1) X線分析

上記試料を200メッシュ以下に微粉砕し、X線回折装置（島津製、GX-3B型）でX線回折を行ない含有鉱物の同定を行なった。その際の測定条件は下記の通りである。

- X線：Cu-K α (Ni-フィルター) 40 kV-20 mA
- 検出器：G.M. カウンター (H.V. 1,500 V)
- 走査速度：1/2°/min, チャート速度：5 mm/min
- 感度：200 c.p.s. 時定数：5 sec
- スリット：1.0-0.5-0.25 mm

(2) 化学分析

微粉砕試料を110°Cで12時間炉乾燥し、CaO、Al₂O₃、SO₃の各含有割合を定量した。

3.3. 分析結果と検討

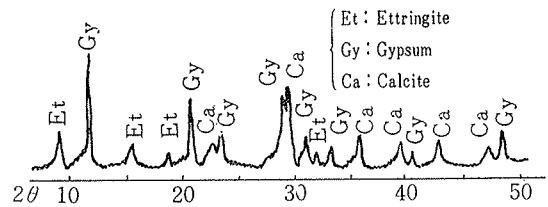


図-3 X線回折図

3.3.1. 白色物質の構成鉱物 X線回折図を図-3に示す。図示したように、この物質中に存在する鉱物はエトリンガイト (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)、石灰石 (CaCO₃) および石膏 (CaSO₄·2H₂O) である。これら鉱物を生成する可能性のあるセメント混和剤として CSA が考えられる。

3.3.2. 白色物質の化学組成 上述のX線分析の結果に基づいて、CSAの主な含有成分であるCaO、Al₂O₃およびSO₃の白色物質中の含有割合を化学分析した結果を表-5に示す。なお、参考までにCSA中の同一成分の分析値も併記した。

同表に示すように、この物質に含まれる三成分はCSAに比べてCaOはやや多く、Al₂O₃とSO₃はやや少ないが、ほぼ類似の分析値を示しており、この物質はCSAと判定される。

		%		
試料	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	
白色物質	50.7	11.3	28.3	
CSA	47.8	13.1	32.2	

表-5 白色物質の化学組成

3.3.3. 剝離原因の推定 上述の結果から明らかなように、剝離したコンクリート中に介在する白色物質は、CSAであり、X線分析の結果からも明らかなように、膨張性の鉱物エトリンガイトが生成している。したがって、膨張の主原因はCSAに起因するエトリンガイトの膨張のためと推定される。

なお、CSAが混入した原因は明らかでないが、プランクの記録によれば、当日の出荷分にはCSAは全く使用されておらず、2日前にCSA配合のコンクリートが出荷されていたことが判明しており、そのときのポッパー等に少量付着していたCSAが当該現場のコンクリートに誤まって混入したためと推定される。したがって、CSAの混入したコンクリートは多量ではなく、ごく一部と推定される。

3.4. まとめ

剝離現象と因果関係にあると推定される硬化コンクリート中にレンズ状に介在する白色物質を明らかにするため、X線分析と化学分析を行なった。その結果、この物質はCSAの混入によって生成した膨張性のエトリンガイトを含んでいることが判明し、これらの手法の適用によって、剝離原因が究明できた。

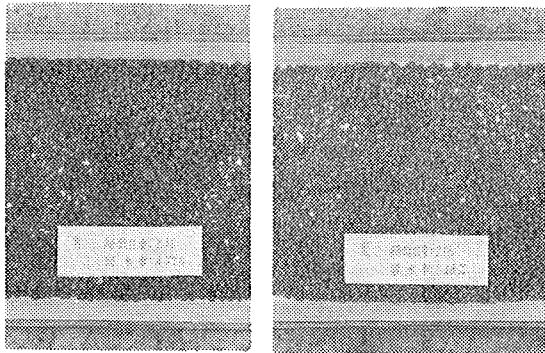
4. メッキスラッジを固化して試作した人工軽量骨材中に含まれる有害物質の検定例

4.1. まえがき

某社がメッキ工場のスラッジを固化し、そのコンクリート用人工軽量骨材を製造したので、その利用について検討することになった。

この材料中には当然のことながら有害な重金属類などが含有されていると考えられ、これら有害成分がコンクリート中という高アルカリ雰囲気で溶出してくると不都合を生ずる。ここでは、この材料中の有害成分含有量を調査するとともに、それらの溶出の有無を検討した結果を以下に報告する。

なお、材料研究室で骨材としての物理的な性能試験を実施したが、その結果は省略する。



写真—2 試作された人工軽量骨材

4.2. 試料と実験法

4.2.1. 試料 試作された人工軽量骨材二種類（赤，黒，写真—2 参照）。

4.2.2. 実験法 上記試料を200メッシュ以下に微粉砕し、そのまま化学分析に供し、有害成分（環境庁が定めた水銀，アルキル水銀，カドミウム，鉛，有機リン，6価クロム，ヒ素およびシアンの8項目）の含有割合を求めた。

つぎに、アルカリ雰囲気中での有害成分の溶出試験を行なった。検液の作成ならびに検定の方法は環境庁告示第65号（産業廃棄物中に含まれる有害物質の検定方法，昭和49年9月30日改正）に準じて行なった。なお、抽出液はコンクリート中を想定し、水酸化カルシウムの飽和溶液（pH=12.5）を使用した。

4.3. 分析結果と検討

二試料の分析結果を判定基準とともに表—6に示す。表示したように、試料(赤)中にはカドミウム，鉛，ヒ素が、試料(黒)中には鉛，ヒ素がそれぞれ判定基準以上に含まれており、特に鉛の含有量が多い。しかし、溶出試

験結果によれば、高アルカリ雰囲気における両試料中の有害成分はほとんど溶出せず、いずれも判定基準以下となった。したがって、これら材料をコンクリート用人工軽量骨材として使用しても含有されている有害成分の溶出はないと判定した。

項目 試料	ppm							
	水銀 又は その化合物	アルキル 水銀	カドミウム 又は その化合物	鉛 又は その化合物	有機リン 化合物	6価クロム 化合物	ヒ素 又は その化合物	シアン 化合物
(赤)	<0.0005	<0.0005	6.5	2485	<0.2	<0.2	7.5	<0.05
(黒)	<0.0005	<0.0005	<0.01	296	<0.2	<0.2	4.0	<0.05
溶出液 (赤)	<0.0005	<0.0005	<0.01	<0.1	<0.05	<0.02	<0.02	<0.05
溶出液 (黒)	<0.0005	<0.0005	<0.01	<0.1	<0.05	<0.02	<0.02	<0.05
判定基準	<0.005	<0.0005	<0.3	<3.0	<1.0	<1.5	<1.5	<1.0

表—6 試作した人工軽量骨材中の有害成分と溶出試験結果

4.4. まとめ

メッキスラッジを固化して試作した人工軽量骨材中の有害成分の含有量ならびにコンクリート中を想定した高アルカリ溶液中での有害成分の溶出試験を行なった結果、人工軽量骨材中にはカドミウム，鉛，ヒ素が判定基準以上に含まれているが、コンクリート用の人工軽量骨材としてもそれらは溶出してこないことが判明した。

5. 追記

ここでは、コンクリートならびにその使用材料の性状を解明するために行なった化学的・鉱物学的手法の適用結果の一部を報告した。これらの適用を通じて、この手法はコンクリートの性状解明に非常に有効で、従来にない新しい調査の展開も可能となることが判明した。

また、この手法はコンクリートの強度不足や硬化不良などの原因究明にも非常に有効な手段であり、これらの適用例については別の機会に報告する。

今後、この手法をさらに発展させて、コンクリートの性状解明に関する各種の問題に寄与していく所存である。

参考文献

- 1) 原田：コンクリートおよび部材の火災特性について，コンクリートジャーナル，Vol. 11, No. 8, (1973)
- 2) 岸谷：火災を受けた構造物の耐力診断法と補修対策，コンクリートジャーナル，Vol. 11, No. 8, (1973)
- 3) T. Z. Harmathy: Determining the Temperature History of Concrete Constructions Following Fire Exposure, ACI Journal, (November 1968)
- 4) 日本鉱物学会編：実験鉱物学，共立出版，(1966)