

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	長期間経過した実構造物中のセメント硬化体のキャラクタリゼーション
Title(English)	
著者(和文)	沢木大介
Author(English)	Daisuke Sawaki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第7921号, 授与年月日:2010年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:坂井 悦郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7921号, Conferred date:2010/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

長期間経過した実構造物中のセメント硬化体の  
キャラクタリゼーション

沢木 大介

# 目次

頁

第1章 序論	1
1. 1 本研究の背景	1
1. 2 本研究の目的	2
1. 3 本研究に関連する既往の研究報告	3
1. 3. 1 長期間を経たセメント硬化体の化学的あるいは鉱物学的評価方法に関する研究報告	3
1. 3. 2 長期間を経たセメント硬化体の物理的あるいは化学的性状に関する研究報告	4
1. 4 本論文の構成	7
【参考文献】	8
第2章 既存の化学的分析手法によるセメント硬化体の統合的なキャラクタリゼーション	14
2. 1 はじめに	14
2. 2 長期間を経た構造物のセメント硬化体の特殊性と 統合的なキャラクタリゼーションのシステム	14
2. 2. 1 構成材料の特殊性	14
2. 2. 2 統合的なキャラクタリゼーションのシステムと具体的な評価方法	15
2. 2. 3 主なキャラクタリゼーション手法の概要	17
(1) 蛍光X線分析	17
(2) 粉末X線回折	17
(3) 走査型電子顕微鏡	18
(4) 電子線マイクロアナライザー	18
(5) 配合推定	19
(6) 塩酸溶解分の分析	19
(7) 水銀圧入ポロシメーター	20
2. 3 第2章のまとめ	20
【参考文献】	21
第3章 セメント硬化体における非水硬性物質の反応	23
3. 1 はじめに	23
3. 2 骨材粒子とセメントペーストの界面の観察および分析	23
3. 3 微粉末化した岩石類のポゾラン反応性と硬化モルタルの組織および物理性状への影響	25
3. 3. 1 試料	26
3. 3. 2 実験方法	26

(1) 岩石類の性質評価	26
① 蛍光 X 線分析	26
② 粉末 X 線回折分析 (XRD)	26
③ 偏光顕微鏡観察	27
(2) 岩石類微粉末の調製	27
(3) 混合セメントの調製	27
(4) 圧縮強さの測定	27
(5) 示差熱分析 (DTA) による水和セメントの評価	27
(6) 細孔径分布の評価	27
(7) EPMAによる水和セメントの評価	27
3. 3. 3 実験結果及び考察	27
(1) モルタルの圧縮強さ	27
(2) DTA による水和セメントの評価	28
(3) モルタルの細孔径分布	29
(4) EPMAによる水和セメントの評価	29
(5) 岩石類の構成鉱物と微細組織	30
3. 4 第3章のまとめ	32
【参考文献】	32
第4章 EPMA マッピング分析による硬化体中のセメントの化学組成の推定	34
4. 1 はじめに	34
4. 2 硬化体中のセメントの化学組成推定の概要	34
4. 2. 1 塩酸溶解分析法	34
4. 2. 2 塩酸溶解分析法の欠点	35
4. 2. 3 EPMA による推定方法	36
4. 3 実験方法	37
4. 3. 1 モルタルの調製	37
4. 3. 2 コンクリートの調製	37
4. 3. 3 EPMA マッピング分析	38
4. 3. 4 マッピング分析結果に基づくセメントの化学組成推定	38
4. 4 モルタルに関する試験結果と考察	39
4. 4. 1 マッピング分析結果	39
4. 4. 2 セメントの化学組成の推定	39

(1) 個々のピクセルの分析結果	39
(2) 全てのピクセルの平均組成	39
(3) 骨材に相当するピクセルの除外条件の検討	42
4. 5 コンクリートに関する試験結果と考察	48
4. 5. 1 マッピング分析結果	48
4. 5. 2 骨材に相当するピクセルの除外とセメントの化学組成の推定	48
4. 5. 3 骨材に石灰岩が使用された場合の推定	55
4. 5. 4 化学的変質が推定組成におよぼす影響の確認	56
4. 6 昭和 10 年代に建造された構造物のコンクリートへの適用	59
4. 7 塩酸溶解分析法による推定結果のクロスチェック	61
4. 8 第 4 章のまとめ	64
【参考文献】	64
第 5 章 長期間経過した硬化モルタル中のセメントのキャラクタリゼーション	66
5. 1 はじめに	66
5. 2 野蒜築港の概要と明治初期の日本のセメントの事情	66
5. 2. 1 野蒜築港の概要	66
5. 2. 2 明治初期の日本のセメントの事情	67
(1) セメント産業の勃興	67
(2) 国産セメントの性状	68
① 粒度	68
② 化学組成	69
5. 3 野蒜築港遺構群から得られた硬化体の化学分析評価	71
5. 3. 1 試験方法	71
(1) 蛍光 X 線法による化学組成分析	71
(2) 塩酸溶解分と不溶分の分析	71
(3) 粉末 X 線回折法による構成物質の同定	71
(4) 電子線マイクロアナライザーによる微細領域の組織観察及び元素マッピング分析	71
5. 3. 2 セメント硬化体であることの確認	72
(1) 化学組成分析による確認	73
(2) 構成物質の同定による確認	74
(3) 微細領域観察による確認	75
5. 3. 3 セメント性状の評価	77

(1) セメント粒子の大きさ	77
(2) セメントの化学組成	79
(3) セメントの構成鉱物の種類と状態	81
5. 3. 4 セメント硬化体の性状評価	84
(1) 塩素の含有量	84
(2) 骨材を構成する鉱物の種類	87
5. 4 まとめ	87
【参考文献】	88
第6章 長期間経過した硬化コンクリートのキャラクタリゼーション	90
6. 1 はじめに	90
6. 2 明治末期～昭和初期のコンクリートの性状	90
6. 2. 1 コンクリートの性状変化の背景と要因	91
6. 2. 2 水セメント比	91
6. 2. 3 圧縮強度	91
6. 2. 4 中性化深さ	92
6. 3 通常 of 自然環境条件に曝された構造物のコンクリートの評価	93
6. 3. 1 コンクリートを採取した構造物	93
(1) 構造物 (a) : 旧海軍の石油貯蔵タンク (広島県)	93
(2) 構造物 (b) : 旧海軍の監視小屋 (神奈川県)	93
(3) 構造物 (c) : 工場の原料庫 (福井県)	94
6. 3. 2 コンクリート採取の概要	94
(1) 構造物 (a)	94
(2) 構造物 (b)	94
(3) 構造物 (c)	94
6. 3. 3 評価項目と方法	95
(1) 目視観察	95
(2) 配合推定	95
(3) 力学的性質の評価	95
(4) セメントペーストのEPMAマッピング分析	95
(5) 細孔径分布の評価	95
(6) 中性化深さの測定	95
(7) EPMAマッピング分析によるSとClの濃度分布の評価	95

6. 3. 4	初期性状の推測	95
(1)	目視観察結果	95
(2)	配合推定	96
(3)	力学的性質	98
(4)	セメントペーストの EPMA マッピング分析結果	99
(5)	細孔径分布	101
6. 3. 5	経時的変質の評価	101
(1)	中性化深さ	101
(2)	SとClの濃度分布	104
6. 3. 6	三つのコンクリートの初期性状と経時的変質の比較	106
6. 4	きわめて過酷な環境に曝された構造物のコンクリートの評価	108
6. 4. 1	調査の対象としたRC建築物	108
6. 4. 2	コア採取の概要	108
6. 4. 3	評価項目と方法	108
(1)	粉末X線回折試験	109
(2)	示差熱分析	109
(3)	配合の推定	109
(4)	水銀圧入法による細孔径分布の評価	109
(5)	電子線マイクロアナライザーによる観察と分析	109
(6)	電気炉加熱による変質の観察	110
6. 4. 4	初期性状の推測	110
(1)	配合推定	110
(2)	研磨面の BEI 観察	110
(3)	細孔径分布	111
(4)	XRDおよびDTAによる分析	112
6. 4. 5	原爆投下時の高温暴露による変質の評価	113
(1)	コア表面から深さ 40mm までのマッピング分析	113
(2)	変色部と非変色部の BEI 観察とマッピング分析	113
(3)	非変色部の電気炉加熱による変質の観察	115
6. 4. 6	二つのコンクリートの初期性状と経時的変質の比較	116
6. 5	第6章のまとめ	117
	<b>【参考文献】</b>	118

第7章 結論	122
本論文に関する研究報告	126
謝辞	127

## 第1章 序論

### 1. 1 本研究の背景

資源やエネルギーの削減、地球環境への負荷低減が全世界的に求められる今日、土木・建築構造物にも、従来のようなスクラップ・アンド・ビルドではなく、長期間にわたり供用されることが望まれつつある。そのため、コンクリートの耐久性向上にとって有用な知見や技術の蓄積が、これまでに増して必要となるであろうことは想像に難くない。建設から長期間を経過したセメント硬化体のキャラクタリゼーションは、モルタルやコンクリートの初期の性状や時間の経過に伴う変質など、構造物の長期耐久性を考察する上で必要な多くの情報を提供するものであり、その進展が望まれる<sup>1)</sup>。

また、明治や大正期に建造され、日本の近代化の推進に寄与の大きかった土木・建築構造物を文化的遺産と捉え、その価値を後世に伝えようという気運が、急速に高まりつつある<sup>2,3)</sup>。構造物を恒久的に保存するためには、定期的な補修が欠かせない。適切な補修を行うためには、構造物の構成部材の性質、中でも化学的な性質を明らかにすることが必要であるという認識も生まれつつある。コンクリートに使用されたセメントのキャラクタリゼーションは、このような観点からも重要と考えられる。

さらには、省資源、省エネルギー、地球環境への負荷低減などの観点から、セメント、コンクリートの製造においても、これまでの常識にとらわれない、新たな原燃料の選択肢が模索されつつある。明治や大正などのコンクリートには、現代では汎用的材料とはいいがたい火山灰が、耐海水性向上という明確な意図をもってしばしば使用されていた<sup>4)</sup>。また、一般的には化学的に安定と考えられがちな骨材も、その界面にセメントとの反応層が生成することは経験的に知られている。そのような現象やコンクリートの物性への影響については、これまでほとんど研究されていない。

長期間を経過したセメント硬化体に関する研究手法の一つとして、計画的な実験に基づき、モルタルやコンクリートの性状を長期にわたり評価するというアプローチがある。小樽港 100 年耐久性試験<sup>5)</sup>、小野田セメント 50 年試験<sup>6)</sup>、秩父小野田 100 年試験<sup>7)</sup>などは、日本におけるその代表例である。これらの研究では、実験室で作製した供試体を、恒温室など温度や湿度が管理された条件下で保管し、一定の期間を経るごとに、主としてその物理的性質を評価している。それらは系統的な実験結果を提示するものの、結果の判明までに非常に長時間を要するという弱点がある。また、実際の自然環境下で構造物が経験するさまざまな条件を、実験室で正確に再現することは困難である。

一方、50 年あるいは 100 年以上の長期間にわたり供用された実際の構造物から、セメント硬化体を採取し、その物理的あるいは化学的性状を評価した調査や研究も、多数存在する。**図 1.1** に示すように、日本のセメント生産量は、高度経済成長期に飛躍的に増加した<sup>8,9,10)</sup>。言い換えれば、第二次世界大戦以前にセメントを用いて造られた構造物は、現代と比べて格段に少なく、そこから得られるセメント硬化体は、実証的試料としてきわめて貴重なものといえる。それらの性質を詳細に評価し、材料の品質、施

工の優劣、供用中の維持補修などに関する情報を明らかにすることは、セメント硬化体の経時的変質に関する実証的なデータを提供し、長期耐久性を考察するうえできわめて有用である。しかしこのようなアプローチは、一つの構造物に関する調査報告が多く、コンクリートの初期性状や供用中に暴露された環境が、いかように経時的変質に影響したかを読み取ることは難しい。

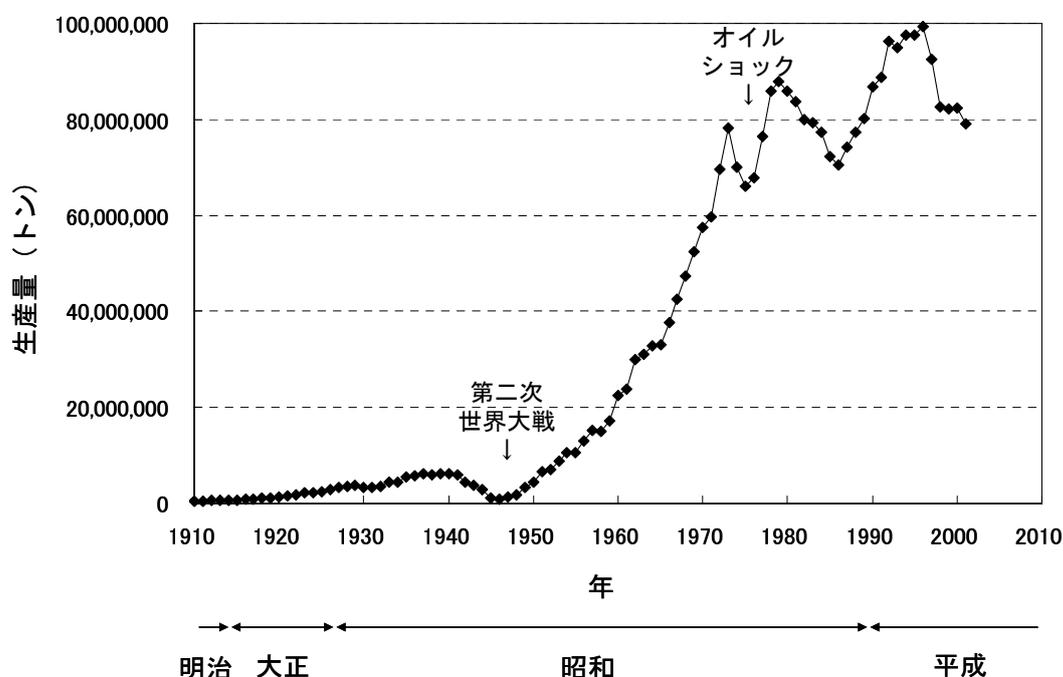


図 1.1 明治から現代までの日本のセメント生産量の推移<sup>8,9,10)</sup>

## 1. 2 本研究の目的

1. 1にて述べた事情を背景とした本研究の目的について記す。

- ① 既存の評価手法を駆使し、少ない試料であっても効率的なキャラクタリゼーションを実施するための、統合的な評価システムの提案を試みた。キャラクタリゼーションの手法自体は、通常セメント硬化体と同様であるものの、長期間を経た実構造物のセメント硬化体には、長期であるが故の特殊性が秘められている可能性がある。すなわち、それがセメント硬化体であるか否かが不明である、建造時の材料事情を反映した特殊な材料構成である、長期間の暴露により非常に変質が進んでいる、などの点である。また多くの場合、採取できる試料はきわめて少量に限定される。このような事情や制約をよく考慮し、過不足のない評価を行うことが必要であり、それに応えるための統合的な評価システムを考察した。
- ② これまでの常識にとらわれないコンクリート材料の新たな選択肢として、天然岩石類のセメント混合材としての活用を検討した。天然岩石類の微粉末を普通セメントに混合し、モルタルを作製し、その物理的および化学的性質を評価した。

③ ①で提案した評価システムに加え、セメント硬化体のキャラクタリゼーションの新たな方法として、EPMA マッピング分析により、硬化体に使用されたセメントの化学組成を推定する方法を検討した。硬化体に使用されたセメントの種類は、経時的変質などに関係する要因であり、その特定は重要である。セメントの種類を特定するには、その化学組成が重要な情報となる。従来より実施されている、塩酸溶解分の化学分析による推定（従来法）には、塩酸に溶けない混合材や、塩酸に溶ける骨材が使用されている場合は適用できないという弱点があった。またクロスチェックする手段がなかったため、得られた結果の妥当性を検証することができなかった。これらを考慮し、EPMA マッピング分析による新たな推定方法を検討した。また本方法を、実際の長期材齢硬化体に適用し、セメントの化学組成を推定するとともに、従来法による結果のクロスチェックを実施した。

④ ①にて提案した評価システムおよび③で検討した方法に従い、明治初期に作られた日本では最古の部類に属するモルタルと思われる硬化体を評価し、結合材や骨材のキャラクターや硬化体の特性を明らかにすることを試みた。また、昭和初期のほぼ同じ年代に建設された複数の構造物のコンクリートについて、同じ方法でキャラクタリゼーションを実施し、その結果から、打設当初の性状を推察するとともに、供用期間中に被った経時的変質を明らかにし、初期性状と経時的変質の関係について考察した。

### 1. 3 本研究に関連する既往の研究報告

#### 1. 3. 1 長期間を経たセメント硬化体の化学的あるいは鉱物学的評価方法に関する研究報告

日本の研究報告では、長期間を経たセメント硬化体の化学的あるいは鉱物学的な評価の方法を体系的に検討したものはほとんど見られない。そのような研究のほとんどは、欧州のものである。本章の参考文献として末尾に列記するとともに、いくつかの報告の概要を記す。

Lindqvist ら<sup>11)</sup>は、光学顕微鏡を用いた定量的評価方法を提案した。石灰石骨材が使用され、酸溶解に基づく配合推定を適用できないコンクリートについて、薄片を作成し、ポイントカウンティングで結合材、骨材、空隙を定量することを試みた。25 個のモルタルの骨材/結合材比を、ポイントカウンティングと化学分析から求め、両者の相関を検討した。

Middendorf ら<sup>12,13)</sup>は体系的な評価のフローを提示した。評価手法にはそれぞれ得手不得手があるので、単独ではなく複数の手法が併用されるべきであり、またその結果は相補的、複合的に解釈されることが望ましいとした。たとえば石灰岩は粉末 X 線回折で容易に検出できるが、セメント水和物の炭酸化合物と石灰岩骨材を判別することはできず、鉱物学・岩石学的観察によらざるを得ないことなどを述べた。

Alvarez ら<sup>14)</sup>は石灰モルタルの結合材と骨材を分離定量する方法として、煮沸した塩酸による溶解法を提案した。煮沸した 1 : 5 塩酸に試料を加えて 30 分間攪拌する。塩酸濃度が薄いと溶解が不十分となり、濃い骨材からコロイドシリカが生成してしまう。煮沸下での操作とすることにより、30 分という短時間で溶解が可能となる。

### 1. 3. 2 長期間を経たセメント硬化体の物理的あるいは化学的性状に関する研究報告

明治から昭和初期の構造物の物理的および化学的な性状を評価した調査や研究を、本章の参考文献として末尾に列記するとともに、いくつかの報告の概要を記す。

橋本らは 1870 年（明治 3 年）、1873 年（明治 6 年）および 1907 年（明治 40 年）にそれぞれ竣工した品川灯台（東京）、菅島灯台付属官舎（三重）および金沢監獄（石川）の煉瓦積みモルタルを X 線マイクロアナライザ（XMA または EPMA）により評価し、構成材料の解明を試みた<sup>15)</sup>。二次電子像と X 線像の観察および線分析により、品川灯台のモルタルは石灰と火山灰から成るが、菅島灯台付属官舎と金沢監獄のモルタルにはセメントが使用されていることを明らかにした。

中山らは 1887 年（明治 20 年）に竣工した日本ハリストス正教会教団・東京復活大聖堂（ニコライ堂、東京）のモルタルを目視観察、顕微鏡観察、X 線回折、EPMA 分析、配合推定などにより評価し、結合材や骨材の種類、混和材の有無、配合等を明らかにした<sup>17)</sup>。評価した 9 点のモルタルのうち 7 点に普通セメントが、1 点に白色セメントが、1 点にドロマイトプラスターが使用されていた。骨材は川砂が多く、結合材と骨材の重量比は結合材：骨材＝1：1～1：2 程度であった。

杉本らは 1897 年（明治 30 年）に竣工し、1995 年に重要文化財に指定された旧法務省庁舎（東京）の建築材料として、漆喰、天然スレート、煉瓦、目地モルタル、銅葺き屋根、火災を受けた御影石などを評価した<sup>19)</sup>。粉末 X 線回折および電子顕微鏡により、建造時に施工された漆喰には主にカルサイト（ $\text{CaCO}_3$ ）が、昭和の改修工事時に施工された漆喰にはセッコウ（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）が確認された。煉瓦目地モルタルの配合は、セメント：石灰：砂＝1：4：6 と推定された。これは石灰セメントモルタルである。石灰セメントモルタルは、1891 年（明治 24 年）の濃尾地震で石灰モルタルの脆弱さが問題視されたことから、セメントを添加して使用されるようになったものである。本建築物はそれからわずか数年後のものであり、当時の最新技術が採用されていたものと推察した。

東武鉄道株式会社らは、1899 年（明治 32 年）に竣工し約 100 年を経た元荒川鉄橋（埼玉）の橋台と橋脚の基礎コンクリートから採取したコアについて、圧縮強度試験と配合推定を実施した<sup>20)</sup>。圧縮強度は  $250\text{kgf/cm}^2$  程度であり、当時のセメントの品質から考えると高い値であると判断された。セメントと骨材の重量比は、橋台ではセメント：骨材＝1：6 と推定された。一方、橋脚では 1：3 と推定され、よりセメントに富む配合が採用されたものと推定した。

森川らは 1902 年（明治 35 年）に竣工した日本最古の合成床版橋梁である明治橋（大分）の床版コンクリートを採取し、圧縮強度試験と化学的分析評価を行った<sup>23)</sup>。未反応のまま残るセメント粒子を観察し、 $100\mu\text{m}$  を超える粗粒であること、間隙質が大きいことを明らかにし、また EPMA による点分析により各クリンカー鉱物の化学組成を求めた。電子顕微鏡観察では緻密な C-S-H や、炭酸化で生じたと考えられるバテライトが認められ、また気泡を埋めるようにエトリンサイトなどが生成していることが観察された。

風間らは 1899 年（明治 32 年）～1911 年（明治 44 年）に建造された横浜港新港ふ頭（神奈川）のコンクリートについて、配合推定、顕微鏡観察、示差熱重量分析などを実施した<sup>24)</sup>。水セメント比は 40～50%程度、圧縮強度は 260kgf/cm<sup>2</sup> 程度であった。表面の炭酸化や海水の硫酸イオンによる劣化はそれほど激しくないと判断された。

鳥居らは 1911 年（明治 44 年）に竣工した鉄筋コンクリート橋梁である石川橋（石川）から 24 本のコアを採取し、力学的試験と各種の化学的分析を実施した<sup>25)</sup>。圧縮強度は 10～200kgf/cm<sup>2</sup> と幅があった。X 線回折では水酸化カルシウムはほとんど検出されず、溶出により失われたものと思われ、骨材界面には水酸化カルシウムの溶出により生じたと思われる空隙が多く認められた。

福留らは 1910 年代（大正初期）に建造された旧豊多摩監獄（東京）が約 70 年供用後に解体される際、給水塔の柱（40cm×40cm）から採取したコンクリートについて、力学的および化学的な評価試験を実施した<sup>31,32)</sup>。圧縮強度は 3 本の平均値が 454kgf/cm<sup>2</sup> と高い値であり、また中性化深さは 18～33mm の範囲であり、経年を考えると妥当な数値と判断された。コアの表面から深さ 100mm までを幅 10mm で切断し、それぞれのセメントペーストを示差熱重量分析に供した結果、表面付近では内部より水酸化カルシウムが少なく、水による溶出の進行などが推察された。配合推定により、水セメント比は 53.5%、単位セメント量は 405kg/m<sup>3</sup> と推測され、小さい水セメント比とセメントに富む配合のため、70 年経過後も健全さを保つものと推察された。

玉井らは 1917 年（大正 6 年）に竣工し、約 90 年を経過した旧三越大阪店（大阪）の地下の柱および基礎から採取したコンクリートの力学的および化学的評価試験を実施した<sup>35)</sup>。圧縮強度は 16N/mm<sup>2</sup> 程度であるが、当時の水準を考えると比較的強度の高いものと推察された。しかし、粗大な空隙の多いことも確認された。配合推定および塩酸溶解で取り出した骨材の粒群分析により、配合は当時の基本的配合であるセメント：細骨材：粗骨材＝1：2：3 と推定された。単位セメント量の推定値は 291kg/m<sup>3</sup> であり、当時としては高強度を想定していたものの、締め固めなどの施工技術が未熟であったため、粗大な空隙が多く、強度発現が不十分であったものと推察された。粉末 X 線回折、電子顕微鏡観察、示差熱重量分析により、通常の水セメント水和物が確認されたが、水酸化カルシウム量は少ないことが確認された。光学顕微鏡により、セメント粒子が観察され、その大きさは 100～200μm と粗く、またビーライトと間隙質が主であり、エーライトは少ないセメントであることが確認された。

守分らは 1924 年（大正 13 年）に建設されたケーソン（神奈川）の気中部、干満帯及び海中部から採取したコンクリートについて、配合推定、圧縮強度と塩素量の測定、鉄筋腐食の観察等を実施した<sup>41)</sup>。水セメント比は 52%、セメント量は 321kg/m<sup>3</sup> と推定された。干満帯や海中部では、気中部と比べ塩素量は多く、鉄筋の腐食が進みやすい条件であったが、実際には腐食は極めて少なかった。酸素供給量が少なく、腐食の進行が遅かったものと考察された。

大野らは 1924 年（大正 13 年）に竣工した旧中川水門（東京）の鉄筋コンクリート製基礎杭を評価し

た<sup>42,43)</sup>。配合推定により4つのコンクリートの水セメント比は44.5~63.1%、平均52.5%と推定された。中性化深さは2.2~4.4mmであり、これは大気中自然暴露として中性化算定式により推定される値の1/6~1/3と小さいものであった。12試料の圧縮強度の平均値は454kgf/cm<sup>2</sup>であった。光学顕微鏡によりセメント粒子が観察され、ビーライトとフェライト相が確認された。

吉岡らは1923年(大正12年)~1929年(昭和4年)にかけて建設された深川政府倉庫(東京)から採取したコンクリートコアを評価した<sup>47,48)</sup>。推定された水セメント比は78~89%と非常に高かった。当時は水セメント比説が提唱される少し前であり、高価なセメントをできるだけ節約しようとしたものと推察した。コアの約3割が密実性不足により採取不可能であった。圧縮強度は最小8.1N/mm<sup>2</sup>、最大22.0N/mm<sup>2</sup>、平均13.7N/mm<sup>2</sup>であった。

武井らは1920年代後半(昭和初期)に建設された横浜港郵便局山下町分室(神奈川)の解体時に、柱、壁、梁、床スラブから29本のコアを採取し、力学的性質を評価した<sup>56)</sup>。圧縮強度の平均値は177kgf/cm<sup>2</sup>であり、これは当時としては高いものであったことを述べた。また同時に、シュミットハンマー反発硬度試験も実施している。

迫田らは1933年(昭和8年)に竣工した鉄筋コンクリート製の清水橋(静岡)が70年供用後に解体される際、現地調査および45本のコア採取を行い、力学的性質などを評価した<sup>64)</sup>。圧縮強度は19.3~36.3MPa、中性化深さは12~44mmの範囲にあった。

津崎らは1935年(昭和10年)に竣工した多摩川原橋(東京)が撤去される際、橋脚、桁、スラブからコンクリートコアを採取し、力学的試験や配合推定、細孔径分布の測定などを実施した<sup>67,68,69)</sup>。細孔径分布測定により得られた0.1μm以上の細孔容積と圧縮強度の関係を、8本のコアについて求めている。

巖らは1937年(昭和12年)に竣工した函館地方裁判所庁舎(北海道)の解体時にコア75本を採取し、圧縮強度や中性化深さの評価を行った<sup>71,72)</sup>。75本の圧縮強度の平均値は192kgf/cm<sup>2</sup>であった。この値を、竣工が1920年から1980年までの建築物の圧縮強度の推移の図にプロットすると、当時としては平均的な値であると判断された。中性化深さはコアを採取した部位によるばらつきは大きいですが、仕上げ材の厚さに対してプロットすると、仕上げ材が厚いほど中性化が小さい傾向が認められた。

長谷川らは1941年(昭和16年)に完成したコンクリートゲルバー桁橋である初代十勝大橋(北海道)を調査した<sup>76)</sup>。コアの圧縮強度は、建設当時のテストピースの28日圧縮強度の1.8~2倍あり、供用中にも強度が大きく増進したものと判断された。当時のセメントの粉末度が低かったことが、長期強度増進に関与したものと考察している。

熊谷らは同じく初代十勝大橋について、使用されたセメントのキャラクターを詳細に評価し、現代のセメントと比べてビーライトに富む組成であり、かつ粒度が粗かったことが長期強度増進に作用したものと考察した<sup>77)</sup>。

森らは1944年(昭和19年)に建造され、現在は漁港の防波堤として使用されている鉄筋コンクリート船武智丸(広島)から、船体を貫通するコア3本を採取し評価した<sup>79)</sup>。圧縮強度は $34\text{N/mm}^2$ と高かった。中性化深さは室内側では20mm程度であり、水セメント比を50%として浜田式から推定される値と近いが、船体表面側では数mmと小さかった。EPMAマッピング分析により、船体表面側のClの浸透が室内側より小さいことが明らかであった。船体にはアスファルトと思われる塗装が施されていた可能性があり、これが表面側の中性化とCl浸透の小さい理由であると考察した。

小門前らは1951年(昭和26年)に架設された日本最初のプレストレスコンクリート橋である長生橋(石川)が撤去される際、主桁や間詰めからコンクリートを採取し、力学的試験や配合推定などを実施した<sup>80,81,82)</sup>。主桁のコンクリートの圧縮強度は $60\text{N/mm}^2$ を超え、単位セメント量は $500\text{kg/m}^3$ 以上と、非常にセメントに富む配合であることが判明した。

#### 1. 4 本論文の構成

本論文は7つの章からなる。

第1章「序論」では、本研究を行うに至った背景と本研究の目的、および本研究に関連する既往の研究について記した。

第2章「既存の化学的分析手法によるセメント硬化体の統合的なキャラクタリゼーション」では、既存の評価手法を駆使し、少ない試料であっても効率的なキャラクタリゼーションを実施するための統合的な評価システムを考察し、提案した。

第3章「セメント硬化体における非水硬性物質の反応」では、硬化体内部における水硬性の小さい物質とセメントとの反応を、電子顕微鏡などの方法により評価した。通常骨材、火山灰、水硬性クリンカについて、セメントとの界面における組成の変化を観察した。また、天然岩石類のセメント混合材としての活用を検討するため、その微粉末を普通セメントに混合し、モルタルの性状を評価した。モルタル強さは初期材齢では普通セメントより低い、一部の岩石では、材齢の経過に伴い普通セメントに近いレベルまで伸長した。そこには、岩石類のポズラン反応が寄与していることを確認することができた。

第4章「EPMAマッピング分析による硬化体中のセメントの化学組成の推定」では、硬化体中のセメントの化学組成を、EPMAマッピング分析により推定する新たな方法を確立した。EPMAによるマイクロオーダーの微細な領域(ピクセル)の化学組成分析により、セメントの化学組成を推定した。推定精度を上げるため、ピクセルの大きさはできるだけ小さくし、骨材に相当するピクセルは極力除外して、セメントに相当する十数万点のピクセルの分析値の平均を求めることとした。分析およびデータ処理の条件を検討した結果、普通セメントおよび高炉B種セメントを用いたモルタルおよびコンクリートについて、実測組成にきわめて近い推定結果を得ることができた。また実際の長期材齢硬化体にも適用し、セメントの化学組成を推定するとともに、塩酸溶解分析法による結果のクロスチェックを実施した。

第5章「長期間経過した硬化モルタル中のセメントのキャラクタリゼーション」では、構造物から採取したごく少量の部材の化学分析により、構成材料のキャラクターを詳細に明かすことができることを示した。明治初期に宮城県に計画された野蒜築港の遺構群から採取された、我が国では最古の部類に属するセメントを用いたと思われる硬化体を分析し、硬化体がモルタルであることを証明し、使用されたセメントの粒子の大きさ、化学組成、水硬性鉱物の種類、量、存在状態などのキャラクターを明らかにした。

第6章「長期間経過した硬化コンクリートのキャラクタリゼーション」では、昭和初期に建設された複数の構造物から採取したコンクリートについて、前章までと同様の手法によりキャラクタリゼーションを実施した。化学的変質が及んでいないコア内部の評価により、コンクリートの初期の性質を推察し、表面部の変質の進行している部分と比較することにより、初期の性質や暴露環境が経時的変質に及ぼす影響を考察した。また、コンクリートに使用されたセメントの化学組成（CaO含有量）を、第4章で検討したEPMAマッピング分析で測定した。その値をコンクリートの配合推定に用いることで、耐久性と密接に関連する水セメント比の推定精度が向上することを、中性化深さの結果と関連させて明らかにした。

第7章「結論」では、各章で得られた結果と考察をとりまとめた。

#### 【参考文献】

- 1) 日本コンクリート工学協会：コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会報告書，2000
- 2) 土木学会東北支部「野蒜築港120年委員会」：近代土木遺産シンポジウム 一野蒜築港跡「悪水吐暗渠」発掘調査からみる近代土木遺産一（2004.12.11）資料集，2004
- 3) 日本コンクリート工学協会：歴史的構造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告及び論文報告集，2006
- 4) 小野田セメント株式会社：小野田セメント製造株式会社 創業五十年史，1931
- 5) 長瀧重義：コンクリートの長期耐久性[小樽港百年耐久性試験に学ぶ]，技報堂出版，1996.8
- 6) 森茂二郎，国広悦司：各種セメントを用いたコンクリートの永年試験，セメント技術年報，No.27，pp.278-283，1973
- 7) 小野義徳，中村秀三，大西達人：各種セメントを用いたコンクリートの永年試験，第48回セメント技術大会講演集，pp.592-595，1994
- 8) セメント協会，日本セメント技術協会：セメント工業八十年のあゆみ
- 9) セメント協会：セメントの常識，1975
- 10) セメント協会：セメントの常識，2002
- 11) J.E.Lindqvist and M.Sandstrom：Quantitative analysis of historical mortars using optical microscopy, Materials and Structures, Vol.33, December, pp.612-617, 2000

- 12) B.Middendorf, J.J.Huges, K.Callebaut, G.Baronio and I.Papayianni : Investigative methods for the characterization of historic mortars – Part1: Mineralogical characterization, Materials and Structures, Vol.38, October, pp.761-769, 2005
- 13) B.Middendorf, J.J.Huges, K.Callebaut, G.Baronio and I.Papayianni : Investigative methods for the characterization of historic mortars – Part2: Chemical characterization, Materials and Structures, Vol.38, October, pp.771-780, 2005
- 14) J.I.Alvarez, A.Martin, P.J.Garcia Casado, I.Navarro and A.Zornoza : Methodology and validation of a hot hydrochloric acid attack for the characterization of ancient mortars, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.1061-1065, 1999
- 15) 橋本博和, 丸嶋紀夫, 菊池重郎 : X線マイクロアナライザによる明治時代の煉瓦造モルタルの結合材の推定, 大成建設技術研究所報, No.12, pp.39-52, 1979
- 16) 高村功一: 歴史的建物保存改修工事 ニコライ堂調査工事について, 防水ジャーナル, Vol.24, No.3, pp.127-130, 1993
- 17) 中山實, 高橋敏夫, 笠井浩 : ニコライ堂建設に使用された 70~100 年前のモルタルの調合・組成分析調査結果報告, 日本建築学会技術報告集, No.3, pp.8-14, Dec., 1996
- 18) 横関康祐, 中曽根順一, 柿崎和男, 渡邊賢三 : 100 年以上経過した地下コンクリート構造物の耐久性について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.251-256, 1998
- 19) 杉本賢司, 井上正樹, 田中一哉 : 旧法務省における建築材料の調査, 大成建設技術研究所報, 第 28 号, pp. 225-230, 1995
- 20) 東武鉄道株式会社, 前田・戸田・住友共同企業体, 財団法人建材試験センター : 100 年経たレンガ橋の調査結果, 建築仕上技術, pp.41-47, 1996.5
- 21) 星野富夫, 辻正哲, 高橋茂, 浅賀喜与志, 中田善久, 魚本健人 : 100 年以上供用されているドックコンクリートの調査・分析事例, 歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告ならびに論文報告集, pp.67-74, 2006.6
- 22) 杉原伸泰, 中村聖三, 中原智法, 高林和生, 山尾敏孝 : 現存する日本最古の鋼鉄桁道路橋 明治橋の構造・材料調査, 土木史研究 講演集, Vol.25, pp.263-271, 2005
- 23) 森川卓子, 水越睦視, 日野伸一 : 100 年を経た鋼橋 (明治橋) 床版コンクリートの分析, 土木学会第 60 回年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.79-80, 2005
- 24) 風間亨, 上杉忠男, 飯田勲, 守分敦郎 : 明治時代に建造されたコンクリート製港湾構造物の耐久性について, 土木学会第 45 回年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.466-467, 1990
- 25) 鳥居和之, 上田信二, 西本敏晴, 川村満紀 : 80 数年経過した鉄筋コンクリートアーチ橋 (石川橋) の解体調査, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.983-988, 1994

- 26) 安達実, 上田信二, 吉田浩一, 鳥居和之: 明治時代に建設された鉄筋コンクリートアーチ橋 (石川橋) の解体調査事例, 土質工学会シンポジウム発表論文集, pp.155-160, 1995
- 27) K.Torii, M.Kawamura and S.Ueda: Material characteristics of an eighty-year-old concrete bridge, Concrete Under Severe Conditions – Environment and Loading, Vol.1, pp.860-869, 1995
- 28) 依田彰彦: 現存する最初期の RC 造建物と解体 RC 造建物, 建築保全, No.85, pp. 40-52, 1993
- 29) 長崎作治: 60 年経過したコンクリートの強度 – 清水灯台の例 –, セメント・コンクリート, No.290, pp.28-31, 1971
- 30) 浦憲親: 大正レンガ造建物の性状調査, 金沢工業大学研究紀要 A, No.22, pp. 67-88, 1985
- 31) 福留和人, 喜多達夫, 前田照信: 約 70 年を経過したコンクリート構造物の耐久性調査, 土木学会年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.55-56, 1984
- 32) 喜多達夫, 前田照信, 福留和人: 旧豊多摩監獄の解体調査 – (その 2) コンクリートの耐久性について –, 間組研究年報, pp.289-292, 1984
- 33) 木村敬三, 松崎育弘, 阿部保彦, 遠藤彰: 大正～昭和初期に建設された電力施設の耐力調査, 鹿島建設技術年報, Vol.26, pp. 167-172, 1978
- 34) 澤村勇雄: 旧能取岬燈台のコンクリート調査, セメント工業, No.170, pp.2-6, 1981
- 35) 玉井譲, 佐々木孝彦, 森川卓子, 吉田秀司, 西澤英和, 谷川恭雄: 90 年が経過したコンクリート地下柱・基礎の基本物性に関する分析調査, 歴史的構造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告ならびに論文報告集, pp.61-66, 2006.6
- 36) 瀬崎正博, 磯田節子: 大正・昭和初期の RC 造建築の鉄筋とコンクリートの強度について – 熊本市における 3 つの近代建築の調査結果 –, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1 材料施工, pp.753-754, 2000
- 37) 川上英男, 脇 敬一: 長期材齢コンクリートの調査研究 (20 福井市足羽浄水場), 福井大学工学部研究報告, 第 38 巻, 第 1 号, pp.15-22, 1990.3
- 38) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (7 旧福井県会議事堂), 福井大学工学部研究報告, 第 29 巻, 第 1 号, pp. 1-10, 1981
- 39) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (6 福井県庁舎本館), 福井大学工学部研究報告, 第 28 巻, 第 2 号, pp.269-282, 1980.9
- 40) 大内一之, 八十島治典, 袴谷秀幸: 大正末期と昭和初期に建設された建物の耐久性調査, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1 材料施工, pp.633-634, 2002
- 41) 守分敦郎, 伊坂健二, 福手勤, 羽瀧貴士: 70 年以上経過した鉄筋コンクリート構造物の干満帯および海中部における耐久性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.829-834, 1997
- 42) 大野惣平, 山崎和夫, 浅岡宣明, 小石川功: 長年月経過した鉄筋コンクリート杭および木杭の性状,

土木学会年次学術講演会講演概要集，第 5 部，pp.59-60，1984

- 43) 山崎和夫，浅岡宣明，小石川功：大正年代に築造された鉄筋コンクリートの調査，セメント工業，No.188，pp. 1-11，1985
- 44) 寺井達夫：黎明期の鉄筋コンクリート構造 武蔵大学本館一部解体調査(上)，施工，No.87，pp.67-77，1981
- 45) 日本セメント株式会社中央研究所：長年月を経た鉄筋コンクリート構造物の劣化調査報告，セメント工業，No.188，pp.12-19，1985
- 46) 山本努，松川俊介：建設から 75 年経過した開削 SRC トンネルの調査・診断，トンネル工学報告集，第 15 巻，pp.395-402，2005
- 47) 吉岡昌洋，古賀一八，山辺智典：築 72～77 年の RC 倉庫群および事務所の劣化調査（その 1. 当時の施工状況），日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1 材料施工，pp.629-630，2002
- 48) 山辺智典，古賀一八，吉岡昌洋：築 72～77 年の RC 倉庫群および事務所の劣化調査（その 2. 補修及び劣化調査），日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1 材料施工，pp.631-632，2002
- 49) 川上英男：長期材齢コンクリートの調査研究（9 松任小学校），福井大学工学部研究報告，第 31 巻，第 1 号，pp. 27-33，1983
- 50) 芝浦工業大学建築工学科材料研究室，日本セメント株式会社中央研究所：半世紀経過 RC 建物の解体調査報告 ー旧浅野総一郎邸についてー，セメント工業，No.181，pp.15-26，1983
- 51) 小嶺啓蔵，鶴田浩章，高場正富，真崎洋三：60 年間供用されたコンクリート橋の材料調査について，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.22，No.1，pp.571-576，2000
- 52) 古賀一八，吉岡昌洋，平田延明：同潤会アパートの施工技術に関する調査及び研究 ～大塚，青山，江戸川アパートを対象とした記録保存調査 躯体及び仕上編～，長谷工技報，20 巻，pp.13-20，2003
- 53) 依田彰彦：60 年経過した RC 造事務所の耐久性調査，建築保全，No.51，pp.62-66，1987
- 54) 阿部道彦，橋本勇二，藤村成夫：函館西高等学校旧校舎のコンクリートと鉄筋について，北海道立寒地建築研究所 昭和 58 年度調査研究報告集，pp.181-184，1984
- 55) 川上英男：長期材齢コンクリートの調査研究（10 福井大学旧講堂），福井大学工学部研究報告，第 32 巻，第 1 号，pp.17-34，1984.3
- 56) 武井一夫，佐藤真一郎，新林実，中川三夫：昭和初期の建物のコンクリート圧縮強度を調査して，とびしま技報 建築，No.8，pp.154-160，1981
- 57) 川上英男，脇 敬一：長期材齢コンクリートの調査研究（19 昭和初期の学校建築および公会堂），福井大学工学部研究報告，第 37 巻，第 1 号，pp.57-73，1989
- 58) 川上英男：長期材齢コンクリートの調査研究（14 昭和初期の学校建築・その 3），福井大学工学

- 部研究報告, 第 35 卷, 第 2 号, pp.279-296, 1987
- 59) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (12 昭和初期の学校建築・その 1), 福井大学工学部研究報告, 第 35 卷, 第 1 号, pp.55-68, 1987
- 60) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (8 七塚小学校講堂及び宇出津小学校講堂), 福井大学工学部研究報告, 第 30 卷, 第 2 号, pp.121-128, 1982
- 61) H.Sakurai, K.Okada, T.Tsuchimoto, K.Shirooka, K.Yamaguchi and N.Saeki: Research on evaluation of durability and preservation of concrete structures with cultural assets in cold regions, 北見工業大学研究報告, 32 卷, 2 号, pp. 9-17, 2001
- 62) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (15 昭和初期の学校建築・その 4), 福井大学工学部研究報告, 第 36 卷, 第 1 号, pp.75-92, 1988
- 63) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (13 昭和初期の学校建築・その 2), 福井大学工学部研究報告, 第 35 卷, 第 2 号, pp. 261-278, 1987
- 64) 迫田恵三, 渡邊晋也, 斯波明宏, 樋口正典: 70 年経過した鉄筋コンクリート橋の耐久性調査, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.419-425, 2006
- 65) 内田昌勝, 岡本享久, 大津政康: AE 法による築後 63 年を経た鉄筋コンクリート建造物の健全性評価, 土木学会第 53 回年次学術講演会, pp. 584-585, 1998
- 66) 大久保孝昭, 松本慎也, 流田靖博, 沢木大介: 広島で被爆した RC 造建築物における材齢 70 年のコンクリートの諸物性, 日本建築学会構造系論文集, 第 73 卷, 第 623 号, pp. 27-34, 2008
- 67) 津崎淳一, 塩谷智基, 大津政康: 64 年を経たコンクリート橋の AE レートプロセス理論による健全性評価, 第 12 回アコースティック・エミッション総合コンファレンス論文集, pp. 83-86, 1999
- 68) 田中斉, 津崎淳一, 藤本孜, 高桑信, 肥沼年光, 加藤淳司: 材齢 64 年のコンクリートおよび鉄筋の性状について, 土木学会第 54 回年次学術講演会, pp. 90-91, 1999
- 69) 津崎淳一, 田中斉, 加藤淳司, 塩谷智基, 高桑信: 64 年経過したコンクリートと鉄筋の物性及び AE による健全性評価, とびしま技報 土木, No.50, pp.78-85, 2000
- 70) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (17 昭和 10 年代の学校建築・その 2), 福井大学工学部研究報告, 第 36 卷, 第 2 号, pp. 211-224, 1988
- 71) 巖文成, 徳田京誠: 旧函館裁判所の解体に伴うコンクリートの調査結果について, 昭和 59 年度建設省技術研究会営繕部会報告, pp.160-165, 1985
- 72) 徳田京誠, 巖文成: 昭和初期 (昭和 12 年) に建設された庁舎のコンクリートの性状について, 第 28 回北海道開発局技術研究発表会論文集, pp. 1611-1616, 1985
- 73) 依田彰彦, 横室隆: 65 年経過した RC 造庁舎の耐久性調査, 足利工業大学研究集録, 第 40 号, pp.53-58, 2006

- 74) 玉井孝幸, 小林一郎, 渡邊英樹, 嵩英雄: 旧国鉄宮原線に現存するコンクリートアーチ橋に関する調査, 土木史研究 講演集, Vol.26, pp. 1-9, 2006
- 75) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (16 昭和 10 年代の学校建築・その 1), 福井大学工学部研究報告, 第 36 巻, 第 1 号, pp. 93-107, 1988
- 76) 長谷川高司, 小谷内史義, 菊田悦二, 熊谷守晃: 初代十勝大橋の解体調査 - コンクリートの長期耐久性に関する調査研究 -, 建設省技術研究会報告, pp.83-86, 1999
- 77) 熊谷守晃, 星俊彦, 佐伯昇, 太田利隆: 50 数年経過したコンクリートの物理, 化学的特性と耐久性, 土木学会論文集, No.686/IV-52, pp.41-54, 2001
- 78) 郵政省建築部施工課 保全室: 仙台逡信病院の解体に伴う劣化調査, 建築保全, 8 巻, 1 号, pp. 101-112, 1986
- 79) 森弥広, 宇野祐一, 小林一輔: 鉄筋コンクリート貨物船「武智丸」に関する調査報告, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.25, No.2, pp.1939-1944, 2003
- 80) 小門前亮一, 西垣義彦, 竹腰勇ノ介, 鳥居和之: わが国で最初の PC 橋 (長生橋) の解体調査と PC 桁の載荷試験, プレストレスコンクリート, 44 巻, 5 号, pp. 39-46, 2002
- 81) 西垣義彦, 小門前亮一, 奥田由法, 鳥居和之: 日本最初の PC 橋 - 長生橋の耐久性調査, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.2, pp. 607-612, 2002
- 82) 西垣義彦, 小門前亮一: 日本初のプレストレスコンクリート橋 - 長生橋の耐久性調査, ピー・エス技術資料, 18 巻, pp. 125-134, 2002
- 83) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (11 材齢 28 年の体育館 2 棟), 福井大学工学部研究報告, 第 32 巻, 第 2 号, pp.309-320, 1984
- 84) 真崎洋三, 吉田須直, 浅利公博, 植山定: 約 45 年供用されたコンクリート道路橋の残存機能に関する調査, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp. 1479-1484, 2002
- 85) 宮本一成, 高羅信彦, 林田博明, 西村次男, 魚本健人: 既設 30 年以上のコンクリート建築物の劣化調査, 生産研究, 54 巻, 3 号, pp. 222-225, 2002

## 第2章 既存の化学的分析手法によるセメント硬化体の統合的なキャラクタリゼーション

### 2. 1 はじめに

古代ローマ帝国では、紀元前2世紀頃より、土木・建築工事にモルタルやコンクリートが使用され始めた<sup>1)</sup>。日本では、明治初期のポルトランドセメント製造開始と前後して、セメントの使用が急速に普及した。それらの構造物には、今日もなお、健全さを維持しながら存在するものがある。それらを構成するセメント硬化体を分析し、建設当時の材料、配合、施工技術に関する情報や、暴露環境と経時的変質の関係などを明らかにすることは、高耐久性コンクリートの設計においてきわめて有用と考えられる<sup>2)</sup>。また近年、日本では、明治や大正期の土木・建築構造物を、文化的遺産として保護する気運が高まりつつある<sup>3,4)</sup>。歴史的構造物の調査・研究は従来、古文書等の調査や測量等の現場調査が主体であったが、最近はそのらに加え、硬化体の物理的性質や化学分析による評価の報告事例が増えつつあり、新たな情報を提供しており<sup>5,6,7,8)</sup>、ローマ帝国を始めとする古代のコンクリートに関する研究も進んでいる<sup>9,10,11,12,13,14,15,16,17)</sup>。さらには近年、放射性廃棄物の埋設施設建設と関連して、セメント系材料が長期の耐久性を要求される人工バリアとして利用可能かどうかの検討も進められている。これらの基礎的なデータとしても、長期間を経過したコンクリートの化学的分析結果が必要となっている。

施工から長い時間を経た構造物のセメント硬化体には、現代のコンクリートには見られない特殊性がある。試料の前処理方法や分析手法の選定、得られた結果の解釈などにおいて、それらを十分考慮する必要がある。また多くの場合、構造物から採取できるセメント硬化体は少量に制限される。本章では、少ない試料をもとに最大限の情報を得るため、計画的かつ効率的な評価を行なうための手順を考察し、統合的なキャラクタリゼーションのシステムを提案することを試みた。

### 2. 2 長期間を経た構造物のセメント硬化体の特殊性と統合的なキャラクタリゼーションのシステム

#### 2. 2. 1 構成材料の特殊性

モルタルやコンクリートは、現代ではごく汎用的な材料であるが、日本のセメント製造業が立ち上がったばかりの頃、国内におけるセメント消費量は、現代とは桁違いに少なく、価格も高価であった<sup>18)</sup>。またポルトランドセメントが流通する以前から、石膏やしっくいなどの鉱物系材料が、目地や表面仕上げ材として使用されていた。このような理由から、古代や近代の構造物の構成材料は、目視だけでセメント系材料であるとは断定しがたく、科学的な方法により確認することが必要である。

また古代から近代の構造物の場合、現代のモルタルやコンクリートとは構成材料(セメント、混合材、骨材)や配合が大きく異なる可能性がある。例えば古代ローマ帝国のセメントは、ポルトランドセメントのような水硬性クリンカー鉱物を含むものではなく、火山灰など非晶質で反応性の高いシリカを多く含む材料に消石灰を混合したものであり<sup>1)</sup>、骨材には、天然岩石の他にレンガや陶磁器屑などが使われ

ていた。日本でも明治期には、今日ではあまり使用されない火山灰が、コンクリートの耐海水性向上の目的で使用されていた<sup>19)</sup>。

日本のポルトランドセメントの製造は、明治初期に始まった。その性状、特に化学組成や粒度分布は、第5章に後述するように、明治から昭和にかけて大きく変化した（第5章、**図 5.5** および **5.6**）<sup>19,20,21)</sup>。明治期のセメントの性状には、現代のセメントとは大きな差異がある。

さらに長期間を経た構造物では、経時による変質が進んでいる可能性がある。外来要因の影響によるセメントペーストの変質、骨材の変質、セメントペーストと骨材との化学的作用による変質などに分けることができる。材料の性状や配合が異なれば、また時間経過による変質が進行していれば、その結果として硬化体の性状にも、現代の硬化体とは違った特徴が見られることが多い。このように長期間を経た構造物の構成材料には、以下のような特殊性がある。

- ① セメント硬化体であるか否かが不明である。
- ② コンクリートの構成材料（セメント、混合材、骨材）や配合が現代とは大きく異なる。
- ③ セメントの性状が現代のものとは大きく異なる。
- ④ 経時による変質（セメントペースト、骨材、それらの界面）が進んでいる。
- ⑤ ②、③、④の結果として、現代の硬化体とは違う性状を持つ。

現実には、評価の出発点が①であるケースと、②以降であるケースがある。すなわち、対象の建造物が、セメントがまだ汎用材料ではなかった明治期以前のものである場合などは、セメント硬化体であるか否かの確認から始める必要がある。一方、コンクリートが広く普及した時代のもので、工事記録なども残されており、分析以前にコンクリートであることが明白な構造物の場合は①の確認は不要であり、材料の種類や配合、使用されたセメントの性状、さらには硬化体としての化学的あるいは物理的な性状の評価から始めることになる。

長期間を経た実構造物、特に歴史的価値の高い構造物の場合、分析評価のために入手できる試料の量は少ないことが多い。少量の試料で、必要十分な評価を行えるよう、計画することも重要である。

## 2. 2. 2 統合的なキャラクタリゼーションのシステムと具体的な評価方法

前述の特殊性を考慮した長期構造物の構成材料の統合的なキャラクタリゼーションのシステムを**図 2.1**に、具体的な評価手法を**図 2.2**に示す。得られる情報の番号は、上述の特殊性に対応する。

バルク試料による評価は、数 mm～数 cm 程度の大きさの試料を均一化して行なわれる。試料を構成する成分（元素、化合物、鉱物等）の特定、構造や状態などの評価を目的とする。顕微鏡による微細領域の観察は、構成物の微細な形態や成分などを評価するもので、mm より小さい領域について行なわれる。顕微鏡観察には、バルク試料の分析では検出不可能な現象評価の可能性があり、分析手法としての

威力は非常に大であるが、その反面、ミクロンあるいはサブミクロン領域の評価であるため、結果を解釈する上で、測定領域の代表性には注意を払う必要がある。バルク試料の分析と顕微鏡観察は、相互に補完しながら用いられることが望ましい。

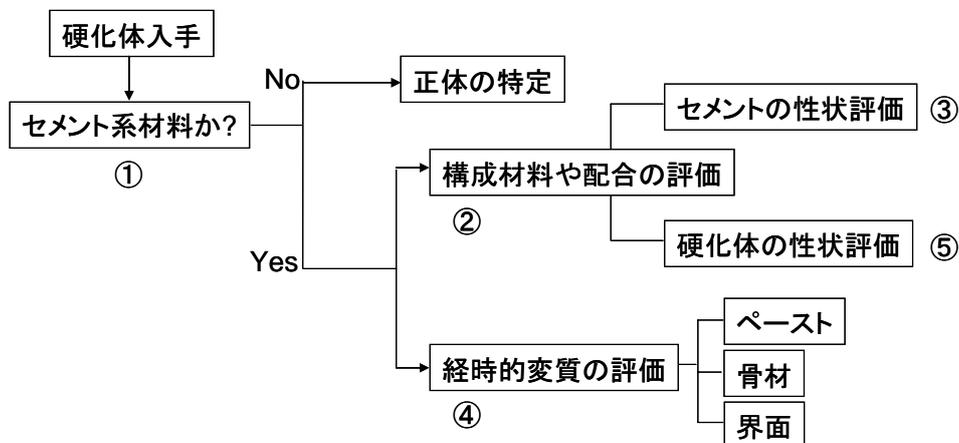


図 2.1 長期構造物の構成材料の統合的なキャラクタリゼーションのシステム  
(①～⑤は本文 2. 2. 1 の記述に対応)

		分析評価手法	得られる情報 (本文 2. 2. 1 および 図 2.1 の番号と対応)	
バルク試料 の分析	成分の 評価	化学組成分析	全分析：湿式法 蛍光X線法 (XRF)	①、②
			酸溶解分析	①、②、③、④
			配合推定：F-18法など	②
		構成物質の同定	粉末X線回折 (XRD)	①、②、③、④、⑤
			示差熱天秤分析 (TG-DTA) 赤外線分光分析 (IR)	①、②、③、④、⑤ ③
	状態や 構造の 評価	細孔径分布測定	水銀圧入ポロシメーター (MIP)	④、⑤
			ガス吸着法	④、⑤
		Siの重合度評価	核磁気共鳴分析 (NMR)	④、⑤
	顕微鏡による 微細領域の観察	微細組織観察	光学顕微鏡 (OM)	①、②、③、④、⑤
		微細組織観察	走査電子顕微鏡 (SEM)	①、②、③、④、⑤
微小領域組成分析		電子線マイクロアナライザー (EPMA)	①、②、③、④、⑤	

図 2.2 具体的なキャラクタリゼーション手法

## 2. 2. 3 主なキャラクタリゼーション手法の概要

### (1) 蛍光 X 線分析

化学組成は、固体物質の種類や起源を特定するための最も基本的な情報の一つである。従来、化学組成は、湿式分析により求められていた。しかし近年では、蛍光 X 線分析法により、湿式分析と比べて非常に短時間で化学組成を求めることができるようになった。試料に X 線を照射し、試料中の原子から放出される蛍光 X 線を検出し、その波長またはエネルギーから原子の種類を、その強度から原子の含有量を知る。原子が放出する蛍光 X 線の強度は試料の粒度に影響される。それを除くため、試料は粉碎して微粉末とするか、ホウ酸リチウムなどの溶融剤と混合し、1050°C程度に加熱して溶融させた後、冷却して飴状の固体とする。

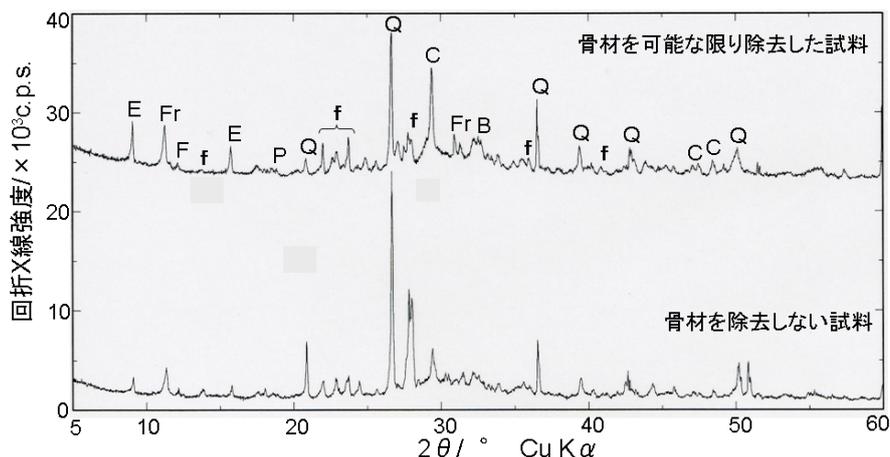
### (2) 粉末 X 線回折

部材を構成する物質の種類は、化学組成と同様に、正体を特定する上で重要な情報である。粉末 X 線回折法 (XRD) は、結晶性物質の種類を特定するための基本的手法であり、広く用いられている。測定して得られたプロファイルに現れる回折ピークの組み合わせを基に、含有される結晶性物質を同定することができる。必要な試料量は 1g 程度であり、採取されたサンプルの代表性が保証されるなら、試料の採取もごく少量でよい。

評価対象物がセメントの硬化体であることを確かめるには、セメントの水和生成物または未水和セメントの検出が必要である<sup>22)</sup>。未水和セメント鉱物 (エーライト、ビーライト、カルシウムアルミネート、フェライト) の回折ピークは、骨材の構成鉱物と重なることが多く、また硬化体に占める量は一般にセメントより骨材の方が多い。したがって試料の前処理が重要であり、篩い分けなどにより、できるだけ骨材を除き、セメントペースト分の比率を高くすることが望ましい。主要な水和生成物であるカルシウム・シリケート水和物 (C-S-H) は一般的には結晶性が低く、明瞭な回折ピークが現れないことが多い。むしろ最強回折ピークが低角度側に現れ、骨材鉱物の回折ピークとの重なりが少ないカルシウム・アルミネート水和物 (C-A-H) の方が、セメントか否かを判定するための有力な手がかりとなる。

モルタルをそのまま粉碎した試料と、乳鉢中で軽く砕きながらピンセットで骨材を除去し、さらに網目篩を通過させペースト分を回収した試料の粉末 X 線回折の結果を **図 2.3** に示す。網目篩は、目開き 70 μm のものを用いた。篩分けを行なっても、石英や長石類などの骨材に由来する鉱物を完全に除去することは困難であるものの、それらの回折ピークをかなり小さくすることはできることが、**図 2.3** から分かる。低角度側にエトリンガイト E ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) やフリーデル氏塩 Fr ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 等のセメント水和物の、 $32 \sim 35^\circ$  にビーライト B ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 等のセメント鉱物を確認でき、篩分けによりセメント関連物質の回折ピークが明確にできることが明らかである。

セメント硬化体の場合、外気に接する表層部は炭酸化が進んでいることが多く、できるだけフレッシュな部分を採取することが望まれる。



B: ビーライト ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), F: フェライト ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), P: ポルトランドイト ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), C: カルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ), E: エトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), Fr: フリーデル氏塩 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), Q: 石英 ( $\text{SiO}_2$ ), f: 長石族 (曹長石  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  など)

図 2.3 モルタルの粉末 X 線回折結果

### (3) 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡 (SEM) は、微細領域の立体的な形態観察、平均的な組成の評価など、多様な情報を得ることができる。直径数 nm 程度の電子線を、真空下において試料に照射し、そのエネルギーにより試料が放出するいくつかの信号を検出し、画像化する。観察像のうちよく用いられるのは二次電子像 (SEI: Secondary electron image) と背面反射電子像 (BEI: Back-scattered electron image) である。SEI では破断面の立体的な形状が、BEI では研磨面の組成情報が得られる。硬化体中に未反応で残るセメント粒子は、セメント系材料であることの最も有力な証拠であり、それらは BEI で明確に観察できる。BEI は組成像ともいい、構成物の組成に応じ明暗のコントラストを持った像として観察される。

モルタルの研磨面の BEI を図 2.4 に示す。

明るい粒子状の部分 (記号 U) は未水和セメント粒子、角ばった暗色の部分 (記号 A) は骨材、それらの間を充填する暗い部分 (記号 H) は水和セメント (主にカルシウムシリケート水和物) と判断され、セメント粒子の有無を、比較的容易に観察することができる。

### (4) 電子線マイクロアナライザー

電子線マイクロアナライザー (EPMA) は、電子線照射により放出される信号の一つであ

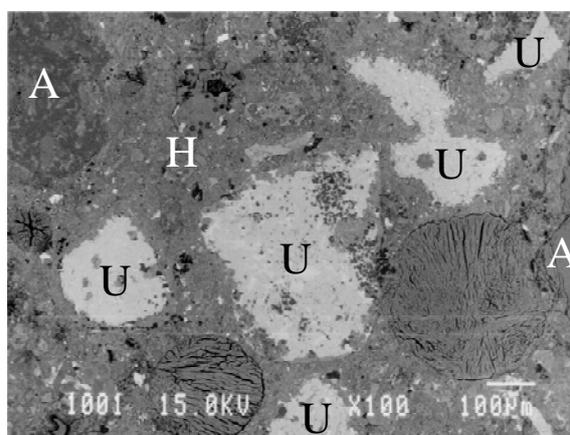


図 2.4 モルタルの BEI (観察領域 1.1mm × 0.9mm)

る特性 X 線を検出し、その波長や強度を基に、局所領域の定性および定量分析を行う。平滑に研磨された試料に電子線を照射し、試料（または電子線）を動かすことにより照射位置を移しながら、特性 X 線に基づいて個々の箇所における元素の種類と量を評価すれば、元素濃度の二次元状の分布を知ることができる。これを元素マッピング分析という。

マッピング分析の対象領域は、個々の分析領域（ピクセル）の個数と大きさにより、一定の範囲内で任意に定めることができる。例えばピクセルの個数を縦横 400 個とし、一辺の大きさを  $1\ \mu\text{m}$  とすれば  $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$  の領域の分析が、一辺の大きさを  $100\ \mu\text{m}$  とすれば  $40\text{mm} \times 40\text{mm}$  の領域の分析が行える。セメントの粒子や水和物の大きさは  $\mu\text{m}$  のオーダーであるので、ピクセルサイズも同程度に設定し、一方、肉眼で視認できるようなモルタル、コンクリートの変質（中性化、外来成分との作用等）を評価するには、ピクセルサイズは  $100\ \mu\text{m}$  程度とすることが多い。このように、ピクセルの大きさは、評価対象物の大きさを考慮して設定する。評価対象の大きさに比べピクセルサイズが小さ過ぎると、分析に長時間を要し効率が悪く、逆に大き過ぎると対象物の特徴を正しく評価できない。

マッピング分析は測定値を演算処理により画像化した後でないと、結果を見ることができない。したがって通常は、BEI による予備観察で分析したい領域を選択し、マッピング分析を行なう。

#### （５）配合推定

硬化したコンクリートを分析し、元の配合を推定する方法が配合推定である。実用的に実施されている配合推定方法として、セメント協会 F-18 法<sup>23)</sup>がある。

粉碎して粉末状にしたコンクリートを分析し、水、セメント、骨材の量をそれぞれ推定する。水の量は、 $600^\circ\text{C}$ での強熱減量（ig.loss）を基に推定する。セメントおよび骨材の量は、試料を（1+100）塩酸に加え、溶出した Ca および不溶残分を定量し、それらを基に推定する。骨材の推定量は細骨材と粗骨材の合計であり、両者を分別して推定することはできない。

推定においては、当該コンクリートに用いられたセメントと骨材を入手し、それらの CaO 含有量、不溶残分、強熱減量を求め、推定の計算に用いることが望ましい。しかし実際には、使用されたセメントや骨材を入手できるケースは少ない。入手できない場合は、セメントや骨材の種類を仮定し、それらの平均的な CaO 含有量、不溶残分、強熱減量を用いて計算を行う。

セメント協会 F-18 法は、セメントは（1+100）塩酸に溶解し、骨材は溶解しないことを前提とした方法である。したがって石灰岩のように、塩酸に溶解する岩石が骨材として使用されたコンクリートには適用できない。石灰岩を骨材に用いたコンクリートの配合推定方法としては、溶媒にグルコン酸ナトリウムを用いる方法<sup>24)</sup>及びギ酸を用いる方法<sup>25)</sup>が確立されている。

#### （６）塩酸溶解分の分析

配合推定においては、希塩酸に溶解した Ca のみを定量するが、これに加え、Ca 以外のセメントの構成元素（Si、Al、Fe、Mg、S、Na、K、Ti など）も、ICP 発光分光分析などの方法により求めること

で、セメントの化学組成を推定することができる。溶液中の各元素濃度を定量し、これから固体試料中の酸化物形態での質量百分率を算出する。その合計は、水分や炭酸ガス、骨材の存在のため、100%にはならないので、これがおよそ100%となるよう、質量百分率をさらに換算する。実際には、多くのセメントにおいて、Si、Al、Fe、Ca、Mg、S、Na、K、Tiの9元素の酸化物形態での合計が97~98%を占めるので、相対的な比率を保ったまま合計が97~98%となるように質量百分率を換算し、これをセメントの推定組成とする。硬化体の強熱減量と塩酸不溶分も測定し、それぞれを水分や炭酸ガスなどの揮発分の量および骨材の量とする。

#### (7) 水銀圧入ポロシメーター

試料に水銀を高压で注入し、加えた圧力と注入された水銀の量との関係を基に、細孔径分布を求める。加える圧力と水銀が注入される細孔の大きさの間には式(1)の関係があり、両者は反比例する。すなわち、圧力を増加させると、それに応じて水銀はより微細な孔に注入される。圧力を段階的に変化させながら水銀の注入量を求めると、細孔の大きさ毎にその量が求められる。

$$r = -2\sigma \cos \theta / P \quad (1)$$

r : 細孔の半径、 $\sigma$  : 水銀の表面張力、 $\theta$  : 水銀の接触角、P : 圧力

固体試料は破碎して、数 mm 程度の大きさとする。粉体試料はそのまま測定に供する。セメント硬化体の細孔には水分が含まれ、水銀の侵入を阻むので、適切な方法で乾燥して除去する。所定量の試料を入れた容器に水銀を注入し、さらにこれを最大で4100気圧程度(細孔径としては3nmに相当)までの圧力を加えて、水銀を細孔に注入する。所定の圧力下で、水銀の注入量を測定し、その結果をもとに細孔径分布を求める。水和物やセメント粒子間の間隙でありセメント硬化体の物理的性質と密接な関係のある毛細管空隙、およびC-S-H水和物の層間であるゲル空隙に関する情報を得ることができる。

### 2.3 第2章のまとめ

本章では、既存の評価手法を適切に組み合わせ、少試料であっても効率的な評価を実施するための統合的なキャラクタリゼーションのシステムを提案した。建設から長期間を経た実構造物から得られるセメント硬化体には、長期であるが故の特殊性が秘められている可能性がある。また多くの場合、採取できる試料はきわめて少量に限定される。このような事情や制約をよく考慮し、過不足のないキャラクタリゼーションを行うことが必要であり、それに応えるためのシステムを提案した。また具体的なキャラクタリゼーションの手法を明確化し、主要な手法の概要とセメント硬化体に適用する上での要点を記した。

## 【参考文献】

- 1) 小林一輔：コンクリートの文明誌，岩波書店，2004
- 2) 日本コンクリート工学協会：コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会報告書，2000
- 3) 土木学会東北支部「野蒜築港 120 年委員会」：近代土木遺産シンポジウム ー野蒜築港跡「悪水吐暗渠」発掘調査からみる近代土木遺産ー（2004.12.11）資料集，2004
- 4) 日本コンクリート工学協会：歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告及び論文報告集，2006
- 5) 横関康祐，中曽根順一，柿崎和男，渡邊賢三：100 年以上経過した地下コンクリート建造物の耐久性について，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.1，pp.251-256，1998
- 6) 森弥広，宇野祐一，小林一輔：鉄筋コンクリート貨物船「武智丸」に関する調査報告，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.25，No.2，pp.1939-1944，2003
- 7) 玉井譲，佐々木孝彦，森川卓子，吉田秀司，西澤英和，谷川恭雄：90 年経過したコンクリート地下柱・基礎の基本物性に関する分析調査，歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告ならびに論文報告集，pp.61-66，2006.6
- 8) 星野富夫，辻正哲，高橋茂，浅賀喜与志，中田善久，魚本健人：100 年以上供用されているドックコンクリートの調査・分析事例，歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告ならびに論文報告集，pp.67-74，2006.6
- 9) F.Rassineux, J.C.Petit and A.Meunier : Ancient analogues of modern cement : Calcium hydrosilicates in mortars and concretes from Gallo-Roman thermal baths of Western France, *Journal of American Ceramics Society*, Vol.72, No.6, pp.1026-1032, 1989
- 10) K.Suzuki and W.Nishio : The study on the durability of lime mortar used for construction material in the ancient Roman Empire, *Inorganic Materials*, Vol.3, Mar., pp.139-146, 1996
- 11) P.Degryse, J.Elsen and M.Waelkens : Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, pp.1457-1463, 2002
- 12) S.Sanchez-Moral, L.lique, Juan-Carlos Canaveras, V.Soler, J.Gracia-Guinea and A.Aparicio : Lime pozzolana mortars in Roman catacombs : Composition, structures and restoration, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, pp.1555-1565, 2005
- 13) E.Sakai, S.Tokitsu, T.Mishima and M.Hisada : Properties of Roman concrete in Somma-Vesuviana ruins, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, Vol.14, pp.146-151, 2007
- 14) H.Y.Ghorab, J.Ragai and A.Antar : Surface and bulk properties of ancient Egyptian mortars. Part I: X-ray diffraction studies, *Cement and Concrete Research*, Vol.16, pp.813-822, 1986

- 15) J.I.Alvarez, A.Martin, P.J.Garcia Casado, I.Navarro and A.Zornoza : Methodology and validation of a hot hydrochloric acid attack for the characterization of ancient mortars, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.1061-1065, 1999
- 16) J.I.Alvarez, I.Navarro, A.Martin and P.J.Garcia Casado : A study of the ancient mortars in the north tower of Pamplona's San Cernin church, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.1413-1419, 2000
- 17) P.Maravelaki-Kalaitzaki, A.Balolas and A.Moropoulou : Physico-chemical study of Cretan ancient mortars, Cement and Concrete Research, Vol.33, pp.651-661, 2003
- 18) 小野田セメント株式会社 : 小野田セメント百年史, 1981
- 19) 小野田セメント株式会社 : 小野田セメント製造株式会社 創業五十年史, 1931
- 20) 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
- 21) 台信富寿 : 明治・大正期におけるセメント製造技術の変遷 —小野田セメント製造株式會社を例として—, 山口大学博士学位論文, 2007.9
- 22) 日本コンクリート工学協会 : コンクリートの試験・分析マニュアル, p.77, 2000
- 23) セメント協会・コンクリート専門委員会 : 硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告, 1967
- 24) 中田善久, 笠井芳夫, 松井勇, 湯浅昇 : 硬化コンクリートの単位セメント量判定試験方法に関する研究 —グルコン酸ナトリウムによる試験方法の確立—, 日本建築学会構造系論文集, 第 460 号, pp.1-10, 1994
- 25) 吉田八郎, 横山滋, 高野豊 : 石灰石骨材を使用した硬化コンクリート中のセメント量推定方法, コンクリート工学年次論文報告集, 12-1, pp.347-352, 1990

### 第3章 セメント硬化体における非水硬性物質の反応

#### 3. 1 はじめに

省資源、省エネルギー、環境負荷低減などへの希求を背景とし、セメント、コンクリートの製造においても、これまでの常識にとらわれない、新たな原燃料の選択肢を検討する必要があると考えられる。明治や大正などのコンクリートには、現代では汎用的材料とはいいがたい火山灰が、耐海水性向上という明確な意図をもってしばしば使用されていた<sup>1)</sup>。それらは、ポズラン反応による硬化組織の緻密化などにより、コンクリートの海中での耐久性を大きく向上させた。また化学的に安定と考えられがちな骨材も、時にはその界面にセメントとの反応層が生成することは経験的に知られている。長期間を経過したコンクリートにおいては、骨材の輪郭部の反応層が、電子顕微鏡などによりしばしば観察される。このような反応層は、コンクリートの物理的性状と少なからず関係するものと思われ、特に微細な粒子において、その影響は大きいものと推察される。このように、セメント硬化体における非水硬性粒子の反応は、コンクリートの物性や耐久性と無関係ではなく、長期材齢ほどその影響は無視できないと思われるが、そのような観点での研究はこれまであまり行われていない。

以上に鑑み、本章では、セメント硬化体における非水硬性物質とセメントの作用について検討した。モルタルやコンクリート中の骨材粒子とセメントペーストの界面を、電子線マイクロアナライザー (EPMA) により観察および分析し、反応層の形態や組成を評価した。また、天然岩石類のセメント混合材としての活用を検討するため、それらの微粉末を普通セメントに混合し、モルタルの性状やセメントとの作用を評価した。

#### 3. 2 骨材粒子とセメントペーストの界面の観察および分析

図3.1に、材齢20年のコンクリートの研磨面を、EPMAにより観察およびマッピング分析した結果を示す。観察像は背面反射電子像 (BEI)、マッピング分析結果はCaOとSiO<sub>2</sub>のモル比の分布である。CaO/SiO<sub>2</sub>モル比は、骨材内部では黒色で表示され、0.5未満であることが分かるが、骨材の輪郭に、水色で表示され、1.0~1.5である部分が認められる (矢印で示した)。セメントペースト部は主に黄緑色で表示され、1.5~2.0の範囲にある。骨材輪郭部のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比は骨材より高く、セメントペーストよりは低い。骨材のSiとセメントペーストのCaとの反応層であり、両者の中間の組成を持つものと考えられる。反応層はBEIにおいても、骨材内部よりも明るく観察される。

図3.2に、骨材とセメントペーストの界面の線分上で、CaOおよびSiO<sub>2</sub>濃度を、EPMAにより連続的に分析した結果を示す。分析範囲は、図中のBEIに示した150 μmの線分上である。分析は0.1 μm間隔で実施した。骨材はJIS R 5201に規定されるケイ砂である。CaO、SiO<sub>2</sub>のいずれも、その濃度が、骨材とペーストの界面で急激に変化することが明らかであった。BEIにおいても、骨材の輪郭は明瞭であり

、ペーストとの界面には、高真空下での観察により生じたと考えられる空間が認められた。この骨材とペーストの界面には中間層は認められず、両者の反応が進行していないことが明らかであった。

昭和初期の構造物から採取したコンクリートに認められた、火山灰と思われる粒子とペーストの界面について、同様の分析を実施した結果を図3.3に示す。界面におけるCaOおよびSiO<sub>2</sub>濃度の変化は連続的であった。BEIにおいても、界面には図3.2のような空隙は認められず、粒子とペーストとが一体化したように観察される。

以上のように、セメント硬化体内部において、骨材などの粒子とセメントが反応することがあり、その場合は両者が一体化する現象が認められた。このような反応層の生成は、硬化体の物理的性状に対し、少なからず正の影響を持つことが期待される。これを踏まえ次節では、天然岩石類を微粉末としてセメントに混合した場合の水和セメントとの作用、およびモルタルの性状について検討した。

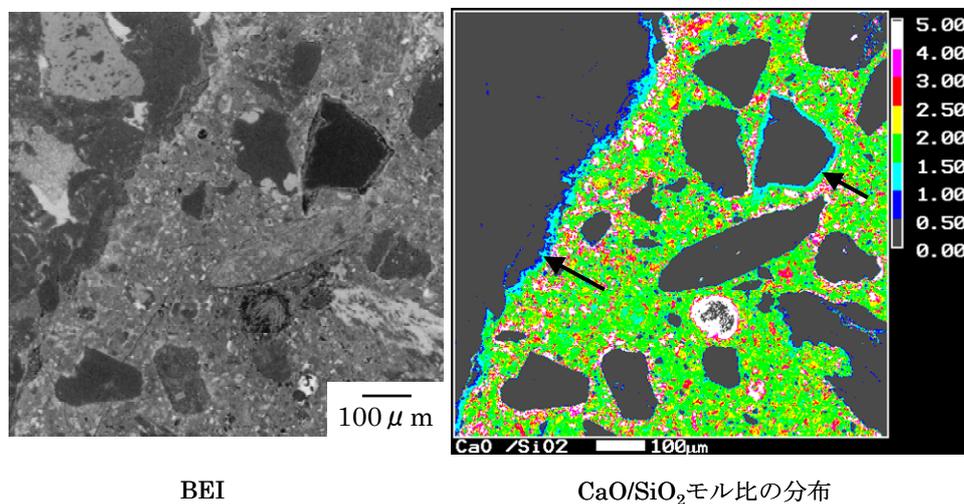


図 3.1 材齢 20 年のコンクリートに認められる骨材輪郭部の反応層

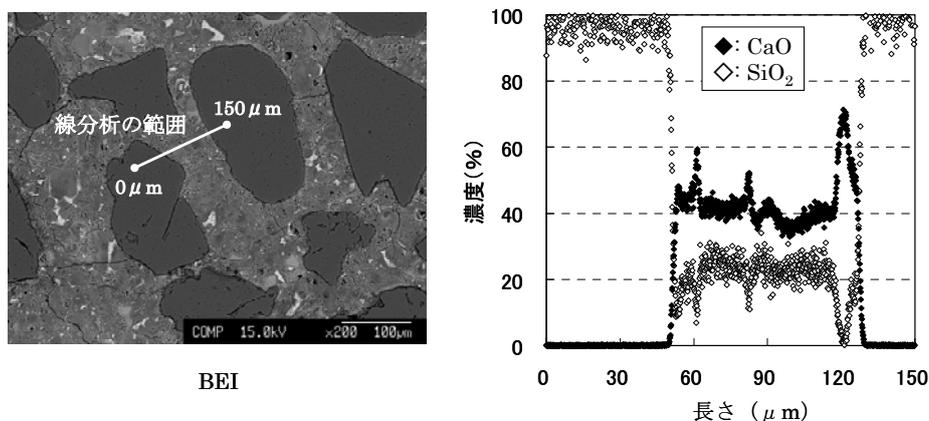


図 3.2 骨材粒子（ケイ砂）とペーストの界面における線分析上でのCaO および SiO<sub>2</sub> 濃度の変化

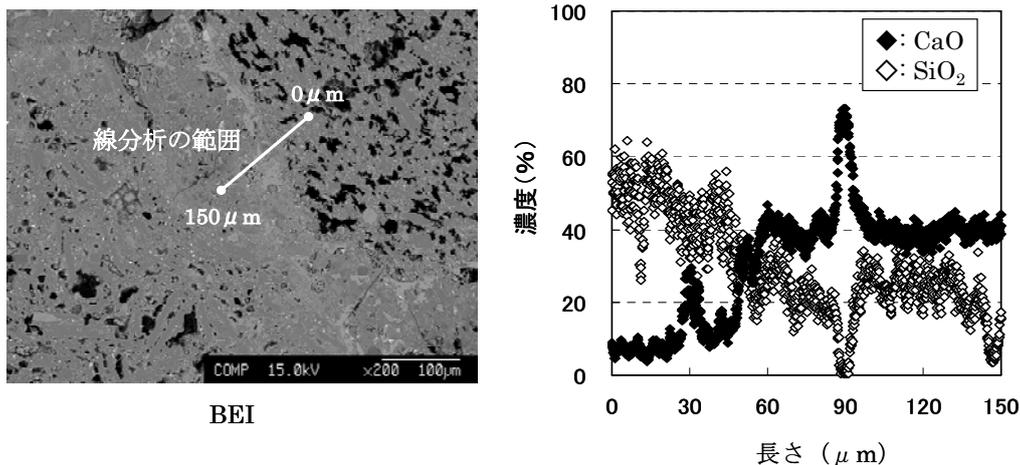


図 3.3 火山灰と思われる粒子とペーストの界面における線分上での CaO および SiO<sub>2</sub> 濃度の変化

### 3. 3 微粉末化した岩石類のポゾラン反応性と硬化モルタルの組織および物理性状への影響

セメント硬化体内部の高い塩基性下において、岩石類が変質する現象はしばしば認められる。アルカリ骨材反応によるゲルの生成は、代表的な例である。変質は岩石類を構成するシリカ (SiO<sub>2</sub>)、中でも結晶度が低い、構成粒子が微細である (隠微晶質)、常温で安定でない、などの特徴を有するものとアルカリ類との作用により進展する。一方、低結晶質シリカとカルシウムとの反応であるポゾラン反応の進行は、セメント硬化体の組織を緻密化し、長期強度発現に寄与する。アルカリ骨材反応性が高く骨材としては不適切な岩石類を微粉末としてコンクリートに混合すると、先行する微粉末の反応のために骨材の反応が遅延され、コンクリートの膨張を抑制できることも近年報告されている<sup>2,3,4)</sup>。低結晶質シリカのポゾラン反応に関する報告は多数あるが、それらはフライアッシュ、火山灰・礫、もみ殻灰など、従来よりポゾラン材料として認識されている物質に関するものがほとんどであり、微粉末化した岩石類の作用に関する報告は少ない。

本節では、岩石類の微粉末を混合したセメントを調製し、モルタルを作製し、硬化体の物理性状や水和組織を評価した。普通セメントやフライアッシュセメントのモルタルと比較し、岩石類微粉末のポゾラン反応性、硬化モルタルの組織や物理性状への影響を明らかにするとともに、岩石類の鉱物学的特徴と対照しながら考察した。

### 3. 3. 1 試料

表3.1に示す6種類の天然岩石類、フライアッシュ、普通セメントを使用した。岩石類はいずれも工業用途で採掘されているものである。これらを粉砕し、ブレン比表面積3000～4000cm<sup>2</sup>/gに調製した。フライアッシュはセメント工場の原料用のものである。

試料の化学組成を表 3.2 に示す。本試験に用いた流紋岩、安山岩、玄武岩の SiO<sub>2</sub>含有量はいずれも、各々の酸性度の範疇に含まれる値である。チャートとケイ砂はいずれも約 90%が SiO<sub>2</sub> から成るケイ酸質のものである。

表 3.1 実験に使用した材料

材料の種類	ブレン比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)
玄武岩	3550
安山岩	3700
流紋岩	3890
砂岩	3620
ケイ砂	3400
チャート	3600
フライアッシュ	8200
普通セメント	3540

表 3.2 各材料の化学組成 (%)

材料の種類	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	合計
玄武岩	2.02	47.3	17.5	11.9	10.2	4.9	0.0	4.5	1.3	0.1	0.2	0.1	100.02
安山岩	4.06	55.9	17.1	7.2	7.4	2.0	0.0	3.2	2.1	0.2	0.7	0.2	100.06
流紋岩	6.59	66.5	13.7	1.5	4.5	1.3	0.0	1.1	4.5	0.1	0.1	0.1	99.99
砂岩	3.53	61.0	15.1	4.5	5.6	1.9	0.3	3.4	3.7	0.2	0.6	0.1	99.83
ケイ砂	1.91	88.8	4.2	1.7	0.3	0.1	0.1	0.4	2.0	0.1	0.1	0.1	99.81
チャート	0.17	94.6	2.8	1.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.6	0.1	0.1	0.1	99.77
フライアッシュ	4.48	52.0	27.3	8.6	2.3	0.7	0.5	0.6	1.3	0.7	1.1	0.1	99.68
普通セメント	1.10	22.1	4.8	2.8	64.9	0.9	2.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.02	99.82

### 3. 3. 2 実験方法

#### (1) 岩石類の性質評価

##### ① 蛍光X線分析

岩石類を風乾した後で粉砕し、950℃強熱減量 (ig.loss) 測定および蛍光X線でFP (ファンダメンタル・パラメーター) 法による化学組成分析を行った。蛍光X線分析はブリケットで行った。

##### ② 粉末X線回折分析 (XRD)

岩石類を風乾後、粉碎し、粉末X線回折法により構成鉱物を同定した。測定条件は、管球Cu、管電圧50kV、管電流250mA、ステップ0.02°、スキャン速度5°/分とした。

### ③ 偏光顕微鏡観察

厚さ20 $\mu$ m程度の薄片を作製し、偏光顕微鏡により微細組織や鉱物種を観察した。

#### (2) 岩石類微粉末の調製

直径46cm、幅47cmの円筒型ボールミルで粉碎した。

#### (3) 混合セメントの調製

普通セメントと岩石類微粉末またはフライアッシュを質量比3:1でビニル袋に採取し、手で振って混合した。

#### (4) 圧縮強さの測定

ASTM C-109に基づき測定した。すなわち水セメント比0.485、砂セメント比2.75のモルタルを練り混ぜ、1辺50mmの立方体型枠で成形した。翌日脱型し、20°Cの水中で材齢3日、7日、28日まで養生し、圧縮強さを測定した。

#### (5) 示差熱分析 (DTA) による水和セメントの評価

28日圧縮強さを測定したモルタルを真空乾燥し、めのう乳鉢中でよくすりつぶし測定した。測定条件は温度範囲25~600°C、昇温速度10°C/分、試料質量約50mgとした。

#### (6) 細孔径分布の評価

28日圧縮強さを測定したモルタルを約5mm角に切断し、真空乾燥器中で脱気・乾燥した後、水銀圧入法 (MIP) により細孔径分布を測定した。加圧範囲は3.448kPa~413.7MPaとした。

#### (7) EPMAによる水和セメントの評価

28日圧縮強さを測定したモルタルを真空乾燥し、約20mm角に切断し、その一面を研磨し、Caと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 $5 \times 10^{-8}$ A、測定時間40msec/ピクセル、プローブ径1 $\mu$ m、ピクセルサイズ1 $\mu$ m、ピクセル数400 $\times$ 400とした。

### 3. 3. 3 実験結果及び考察

#### (1) モルタルの圧縮強さ

混合セメントのモルタル強さ試験結果を表 3.3 に、普通セメントのモルタル強さに対する比を図 3.4 に示す。混合材はいずれもセメントに、内割で25%を混合した。したがって混合材がモルタル強さに何ら影響しないならば、モルタル強さ比は点線で示す0.75付近で推移する。これを上回る場合は、混合材が強さ発現に寄与するものと判断できる。フライアッシュは各材齢を通じ、最も高い強さ比を示した。またその値は、材齢の経過に伴い増大し、28日では1.0に大きく近づいた。岩石類では流紋岩、安山岩、玄武岩、チャートの順に強さ比は大きく、いずれも材齢に伴い増大した。砂岩は材齢3日では玄武岩や

表 3.3 岩石類微粉末を内割 25%混合したセメントのモルタルの圧縮強さ (ASTM C-109 による、単位 : N/mm<sup>2</sup>)

岩石類	材齢 (日)		
	3	7	28
玄武岩	13.7	19.9	29.9
安山岩	14.9	21.1	31.0
流紋岩	15.8	22.0	33.6
砂岩	14.5	20.3	28.8
ケイ砂	13.3	18.7	26.5
チャート	13.8	19.6	28.8
フライアッシュ	16.9	24.1	37.7
普通セメント	20.4	27.0	38.3

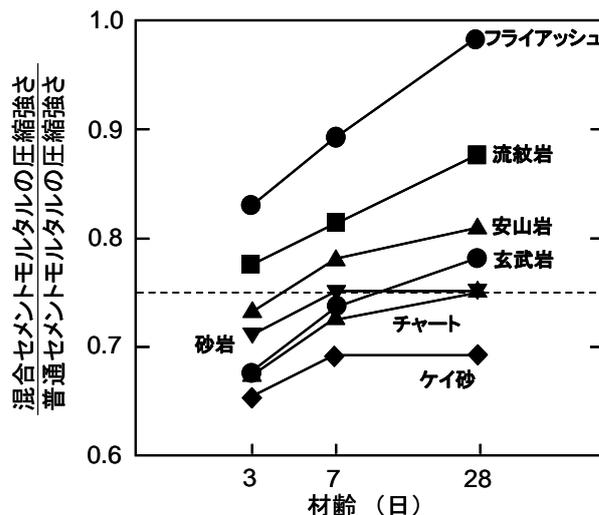


図 3.4 各混合セメントのモルタル強さの普通セメントモルタルに対する比

チャートよりも高かったが、材齢に伴う伸びは小さかった。ケイ砂はいずれの材齢でも強さ比は最も小さく、材齢による伸びも小さかった。後述するように強さ比の増大は岩石類のポズラン反応に起因すると考えられ、砂岩やケイ砂はその進行程度が小さく、停滞も早いものと考えられる。強さ比が 0.75 に満たない現象については、岩石類微粉末が及ぼす他の影響、例えばフレッシュモルタルの流動性を低下させ、巻き込み空気量が増加したなどのことが、その理由として推察される。

## (2) DTA による水和セメントの評価

安山岩、ケイ砂およびフライアッシュを混合したセメントのモルタルの DTA 試験結果を図 3.5 に示す。100°C 付近の吸熱ピークはカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) などの脱水に、450°C 付近の吸熱ピークは水酸化カルシウムの脱水に相当する。前者はフライアッシュ、安山岩、ケイ砂の順に大きく、後者はこの順に小さかった。セメント硬化体で生起するポズラン反応は、ポズラン材のシリカと水和セメントの水酸化カルシウムが作用し、C-S-H を生成することが主体である。DTA の結果より、ケイ砂よりも安山岩の方が、また安山岩よりもフライアッシュの方がポズラン反応が進んでいることが明らかである。

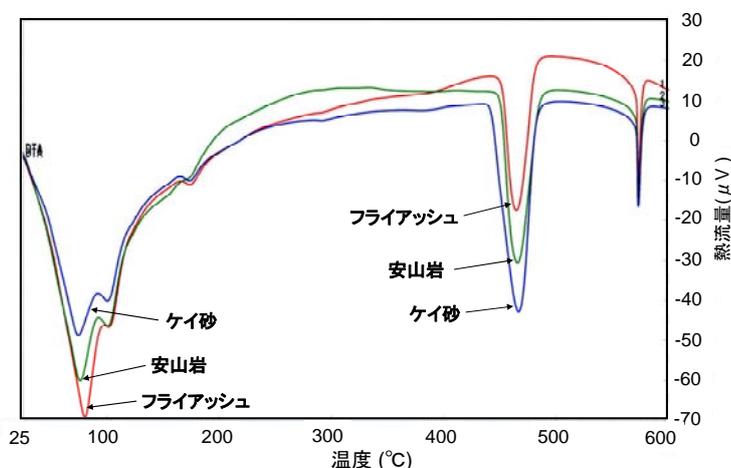


図 3.5 安山岩、ケイ砂およびフライアッシュを混合したセメントのモルタルの DTA 試験結果

### (3) モルタルの細孔径分布

安山岩、ケイ砂およびフライアッシュを混合したセメントのモルタルの細孔径分布（大径側からの累積細孔容積）を図3.6に示す。累積総容積はフライアッシュ混合の場合が最も少なく、ついで安山岩で、ケイ砂混合では最も多かった。三つのモルタルの空隙量の差は、空隙直径0.1~10 $\mu\text{m}$ くらいの範囲で明らかであり、フライアッシュ、安山岩、ケイ砂の順に少なかった。この領域の空隙は主として水和物などの間隙である毛細管空隙に相当し、この空隙が少ないことは、ポズラン反応により毛細管空隙が充填され、緻密さが増したことを表すものと考えられる。0.01 $\mu\text{m}$ より小さい領域の空隙はフライアッシュ混合の場合が最も多く、ついで安山岩混合であり、ケイ砂混合では少なかった。この空隙は主にC-S-Hの構造内に存在するゲル空隙に相当する。C-S-Hの生成がフライアッシュ混合モルタルで最も進んでおり、次いで安山岩であり、ケイ砂では最も進んでいないことを示す。

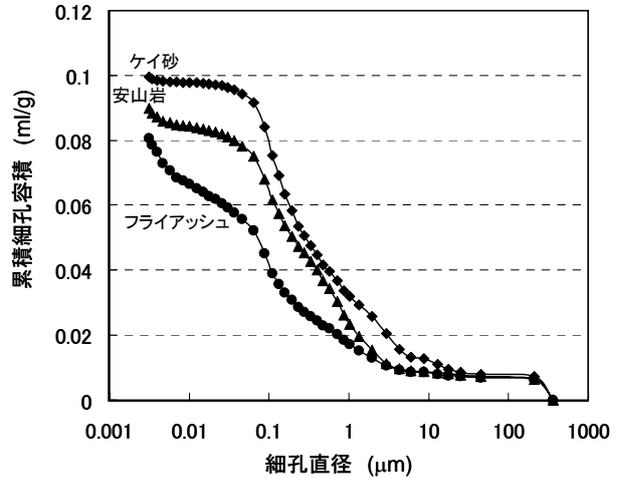


図 3.6 安山岩、ケイ砂およびフライアッシュを混合したセメントのモルタルの細孔径分布（大径側からの累積細孔容積曲線）

### (4) EPMAによる水和セメントの評価

安山岩、ケイ砂およびフライアッシュを混合したセメントのモルタルのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比のマッピング分析結果を図3.7に示す。黒色で表示された部分は骨材、フライアッシュおよび空隙で、それらの間隙が水和セメントである。水和セメントのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比は、ケイ砂混合セメントの場合は赤色で表示される2.0~2.5の部分が多く認められた。安山岩混合では赤色で表示される部分は少なく、フライアッ

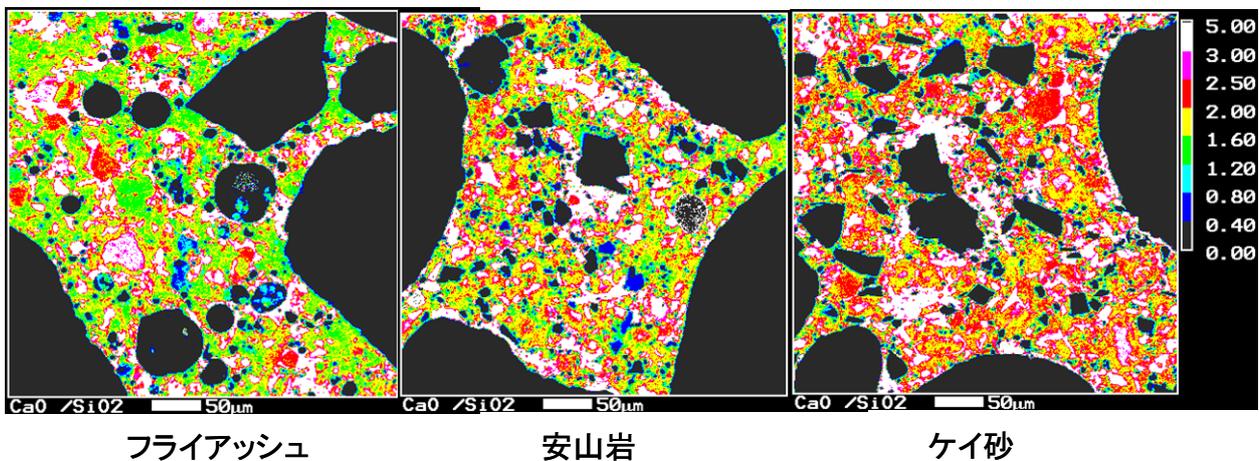


図 3.7 安山岩、ケイ砂およびフライアッシュを混合したセメントのモルタルの CaO/SiO<sub>2</sub> モル比のマッピング分析結果(分析領域 : 400 $\mu\text{m}$ ×400 $\mu\text{m}$ )

シュセメントではさらに少なく、黄緑～黄色で表示される部分が多く、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比は1.2～2.0にあることを示した。表3.2に示したようにケイ砂は、ここにあげた三つの混合材の中ではSiO<sub>2</sub>含有量が最も高い。にもかかわらず、ケイ砂混合モルタルの水和セメントのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比が、他の二つのモルタルより高いという結果であった。

前述のDTA分析や細孔径分布の測定結果と図3.7のマッピング分析結果を総合して考察すると、フライアッシュセメントではポゾラン反応が進んでC-S-Hがよく生成しており、一方、ケイ砂混合セメントではポゾラン反応の進行度は小さく、安山岩混合セメントは両者の中間にあるものと考えられる。

#### (5) 岩石類の構成鉱物と微細組織

岩石類の偏光顕微鏡による観察写真を図3.8に、偏光顕微鏡およびXRDにより確認された岩石類中のアルカリシリカ反応性鉱物を表3.4に示す。

玄武岩は斑状組織を呈し、斑晶は半自形～自形のカンラン石及び自形の普通輝石からなっていた。石基は自形で長柱状の斜長石が主であり、半自形の普通輝石も認められた。アルカリシリカ反応性の高い鉱物は、観察した範囲では認められなかった。

安山岩は斑状組織を呈し、斑晶鉱物は自形の斜長石、普通輝石、斜方輝石であった。石基は隠微晶質

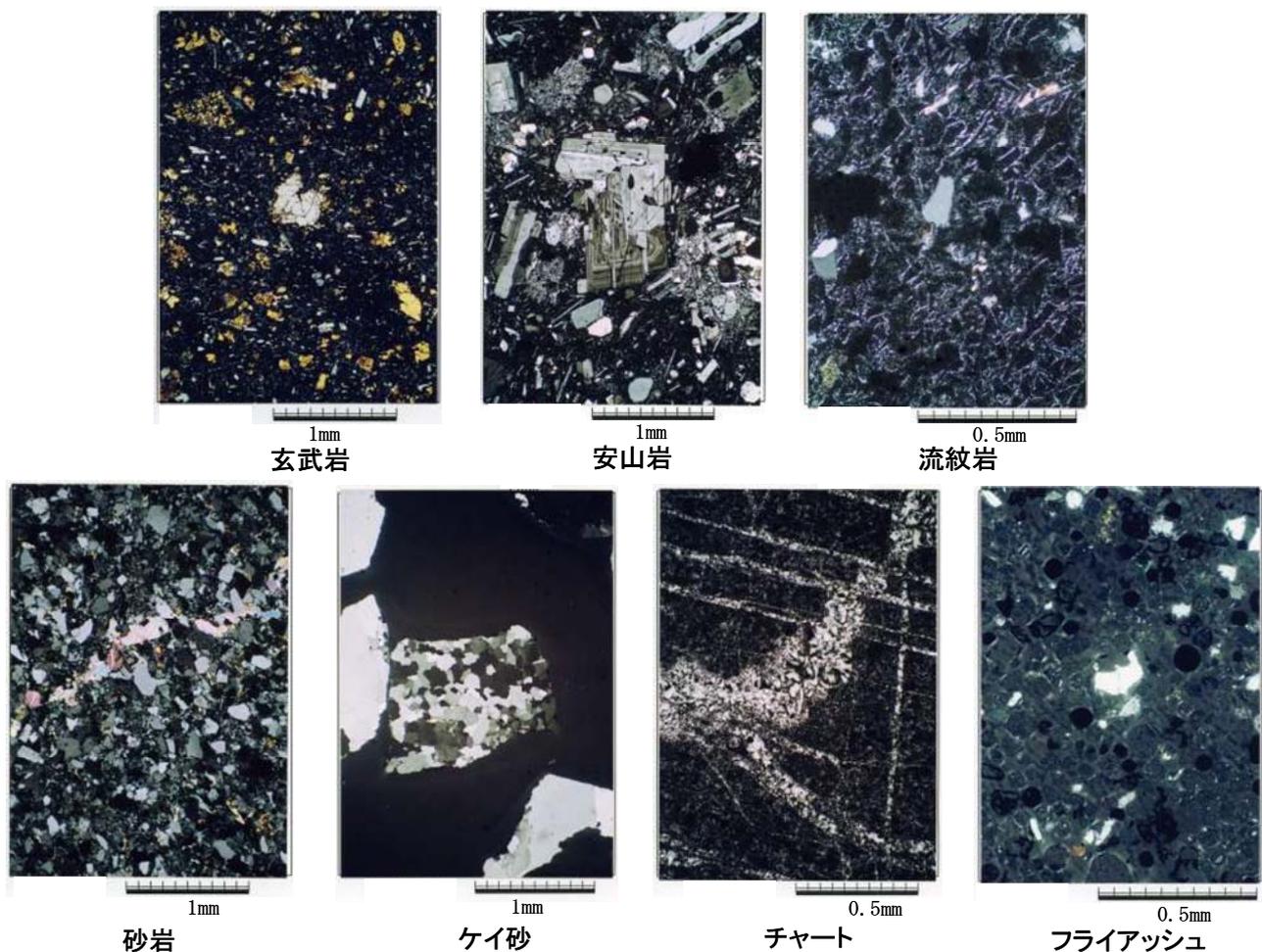


図 3.8 偏光顕微鏡による岩石類の観察写真 (クロスニコル)

の石英及び斜長石からなる。隠微晶質の石英は、高いアルカリシリカ反応性を持つ鉱物である。またXRDにより、やはり高いアルカリシリカ反応性を持つ鉱物であるクリストバライトが認められた。

流紋岩は三日月形～凹形を示すバブルウォール状のガラス片が80%以上を占めるガラス質凝灰岩であった。石英、斜長石もわずかに認められた。ガラスは高いアルカリシリカ反応性を持つ物質である。

砂岩は基質が40～50%を占める、中粒の石英質ワッケであった。砂粒は垂角～角の石英、斜長石、チャート岩片、砂岩岩片、頁岩岩片からなっていた。基質は粘土鉱物と二次的に晶出した方解石からなっていた。アルカリシリカ反応を生起する可能性のある鉱物としては、隠微晶質の石英がチャート岩片、砂岩岩片、頁岩岩片に認められたが、その量は少なかった。

ケイ砂を構成する粒子は単結晶石英または複結晶石英からなり、わずかにパーサイト構造を示すカリ長石からなるものも認められた。いずれの粒子も垂円～垂角を示した。石英の結晶粒は粗粒に発達し、アルカリシリカ反応性の高い鉱物や組織は認められなかった。

チャートは粒径5～10 $\mu$ mないしはそれ以下の隠微晶質の石英からなり、また径0.1mm前後のやや粗粒な石英あるいはカルセドニーからなる脈が発達していた。カルセドニーや隠微晶質の石英など、アルカリシリカ反応性の高い鉱物組織が確認された。

フライアッシュにはガラスの存在が認められた。粒子は球形のものばかりではなく、不定形のものも多く認められた。掲載した写真では明確に確認できないが、XRDでは石英とムライトも確認された。

以上のように、長期材齢においてモルタルの強さが伸長し、普通セメントモルタルとの差が小さくなる岩石類には、アルカリシリカ反応性の高い鉱物や組織が認められる傾向があった。アルカリシリカ反応性鉱物・組織の存在が、ポズラン反応に関与している可能性がある。

表 3.4 偏光顕微鏡および XRD により確認された岩石類中のアルカリシリカ反応性鉱物

	偏光顕微鏡					XRD	
	隠微晶質石英	Cr, Trd	Op	Chal	ガラス	Cr	ガラス
玄武岩							
安山岩	tr	tr				△	
流紋岩					◎		○
砂岩	△						
ケイ砂							
チャート	◎			△			
フライアッシュ					◎		◎

Cr: クリソバライト, Trd: トリディマイト, Op: オパール, Chal: カルセドニー

◎: 多量に含まれる, ○: 中程度に含まれる, △: 少量含まれる, tr: ごくわずかに含まれる

アルカリシリカ反応の進行は、骨材に生起する場合はゲルを生成し、膨張などコンクリートに有害な影響を及ぼす。一方、微粉末に生ずる場合は骨材の反応に先行して進み、ゲルの生成を抑制して膨張を低減するという正の作用を持つ<sup>2,3,4,5,6)</sup>。二つの作用の境界となる粒度が存在することが、知られている<sup>2,5)</sup>。ただしこれらの報告では、アルカリシリカ反応性物質を微粉末として加えるとモルタルの膨張が低減されることは示されているが、反応生成物の種類や量には言及されていない。本研究では一部の岩石類微粉末によりC-S-Hの生成が増加することが確認されたが、反応の作用機構や生成物の決定要因など、塩基性下におけるシリカの反応については、いまだ不明な点も多い。今後の検討を要する課題と考える。

### 3. 4 第3章のまとめ

セメント硬化体における非水硬性物質とセメントの作用として、骨材粒子のセメントペーストとの界面における反応層の観察と分析、および天然岩石類を微粉末として普通セメントに混合した場合のモルタルの物性とセメントとの反応を評価し、以下の結果を得た。

- (1) セメント硬化体内部において、骨材などの粒子とセメントが反応することがあり、その場合は両者が一体化する現象が、電子線マイクロアナライザーによる分析や観察により確認された。
- (2) 流紋岩、安山岩、チャートなどの微粉末を混合したモルタルの普通セメントモルタルに対する強さ比は、材齢の経過に伴い増大した。砂岩やケイ砂の微粉末を混合した場合は、強さ比の伸びは小さかった。
- (3) 示差熱分析により、安山岩混合モルタルではケイ砂混合モルタルと比べ、C-S-Hが多く水酸化カルシウムが少ないことが確認された。ポゾラン反応の影響と考えられた。EPMAマッピング分析でも確認された。
- (4) 安山岩混合モルタルでは、毛細管空隙の減少とゲル空隙の増加が確認され、ポゾラン反応の影響と考えられた。ケイ砂混合モルタルでは、安山岩混合モルタルと比べて明らかではなかった。
- (5) 材齢経過に伴いモルタル強さ比が増大し、ポゾラン反応を生起していると考えられる岩石類は、アルカリシリカ反応性の高い鉱物を含む傾向があった。
- (6) 以上の結果は、天然岩石類であっても、その微粉末がセメント混合材として活用できる可能性を示すものである。

#### 【参考文献】

- 1) 長瀧重義：コンクリートの長期耐久性[小樽港百年耐久性試験に学ぶ]，技報堂出版，1996.8
- 2) 藤崎邦弥，古澤靖彦，丸山民子：微粉末の非晶質シリカ材料によるアルカリシリカ反応抑制効果に関する一実験，セメント技術年報，No.41，pp.407-410，1987
- 3) Bian Qinghan, Wu Xuequan and Tang Mingshu：Effect of reactive aggregate powder on

suppressing expansion due to alkali-silica reaction, Proc. 10th ICAAR (Melbourne), pp.546-553, 1996

- 4) M.Cyr, A.Carles-Gibergues, M.Moisson and E.Ringot : Use of reactive aggregate powders to mitigate ASR expansion, Proc. 12th Int. Conf. Chem. Cem. (Montreal), 2007
- 5) 藤崎邦弥, 今立文雄, 丸山民子 : 微粉末の非晶質シリカによるアルカリ・シリカ反応抑制メカニズムについて, 第 43 回セメント技術大会講演集, pp.672-677, 1989
- 6) 魚本健人, 古澤靖彦 : アルカリシリカ反応によるモルタルバーの膨張挙動を予測するモデルの構築, コンクリート工学論文集, Vol.3, No.1, pp.109-119, 1992

## 第4章 EPMA マッピング分析による硬化体中のセメントの化学組成の推定

### 4. 1 はじめに

モルタルやコンクリートに用いられたセメントの化学組成を推定することは、現実においてしばしば必要とされる。例えば、コンクリートの強度や色調などの品質が予測とは大きく隔たったものとなり、工事仕様に定める種類のセメントが使用されたかどうか疑わしく、科学的に確認することが求められる場合がそれにあたり。あるいはまた、明治や大正時代に築かれた古い建造物から得られるモルタルやコンクリートを科学的に評価する場合にも、使用されたセメントの化学組成を求めることは重要である。ポルトランドセメントの化学組成は、明治初期のセメント産業草創期から昭和初期にかけて、時代とともに変遷した事実がある<sup>2,3)</sup>。当時のモルタルやコンクリートを分析し、セメントの化学組成を求めることは、このような史実を実証することとなる。さらには、造られた年代が不明な硬化体であっても、セメントの化学組成を推定することにより、明治や大正のものか否かを判定できる可能性がある<sup>4)</sup>。

硬化したモルタルやコンクリート中のセメントの化学組成は、セメント分を酸に溶解し、溶液中のセメントに由来する元素を定量することにより求められる。しかしこの方法は、石灰岩のように酸に溶ける岩石が骨材に使用されている場合は適用できない。また時間の経過に伴ない硬化体に変質し、水和セメントの難溶化や骨材の可溶化が進行すると、酸溶解法による推定の信頼性は大きく損なわれる可能性がある。しかし現状では他に適切な方法がないため、この方法によらざるを得ず、得られた結果の妥当性を検証することもできない。

これらに鑑み本章では、電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いたマッピング分析により、硬化体中のセメントの化学組成を推定する方法を検討した。

### 4. 2 硬化体中のセメントの化学組成推定の概要

#### 4. 2. 1 塩酸溶解分析法

従来より行われている方法は、塩酸によりセメントを溶解し、硬化体から分離して、その組成を求めるものである。この方法に特定の名称はなく、本論文では塩酸溶解分析法と称することとする。塩酸溶解分析法の概要を図 4.1 に示す。モルタルやコンクリートはセメント（未水和および水和）、水和セメントと結合した水分や炭酸ガス、骨材および空隙からなる。これを粉末状にし、塩酸水溶液に加え、セメント分を溶解する。塩酸に溶出したセメントに由来する元素を定量し、硬化体における質量百分率（酸化物形態）に換算する。その合計は、水分や炭酸ガス、骨材の存在のため、100%にはならないので、これがおおよそ 100%となるよう、質量百分率をさらに換算する。実際には、セメントを構成する主要な元素であり、多くのセメントにおいてその酸化物形態での合計が 97~98%を占める Si、Al、Fe、Ca、Mg、S、Na、K、Ti の 9 元素について、質量百分率を求め、相対的な比率を保ったまま、合計が 97~

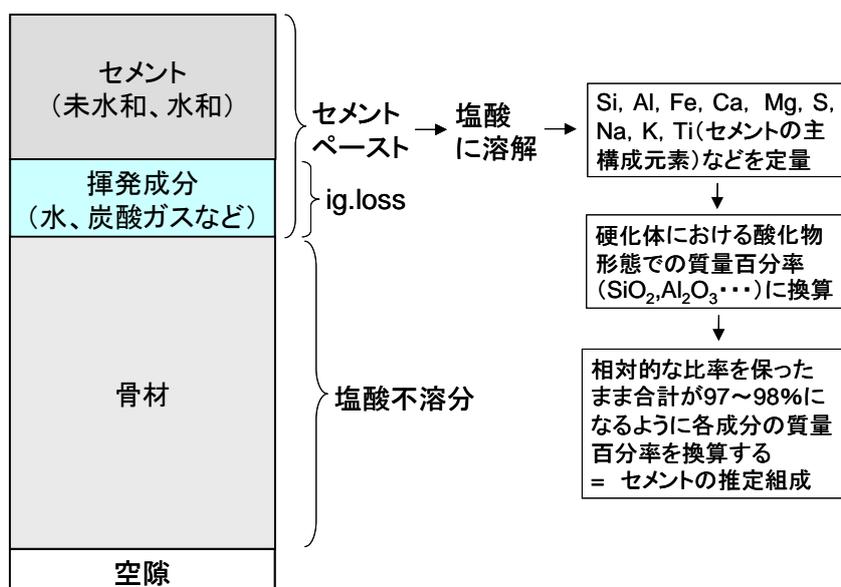


図 4.1 塩酸溶解分析法による硬化体中のセメントの化学組成推定の概要

98%となるように換算する。硬化体の強熱減量（以下 ig.loss）と塩酸不溶分も測定し、それぞれを水分や炭酸ガスなどの揮発分の量および骨材の量とする。

#### 4. 2. 2 塩酸溶解分析法の欠点

セメントは塩酸に溶解し、骨材は溶解しないことを前提とした方法であるため、以下の場合には適用できない。

##### ① 塩酸に溶解する骨材が使用されている場合

骨材の母岩となる天然岩石類の多くは SiO<sub>2</sub> を主成分とし、それらは塩酸に難溶であるが、CaCO<sub>3</sub> を主成分とする石灰岩などは塩酸に溶解するので、それらが骨材として用いられた硬化体には、本方法は適用できない。我が国の骨材に石灰岩が占める比率は増加しつつあり、1980 年頃には 2% 程度であったものが、2005 年には 8% を超過した<sup>5)</sup>。石灰岩骨材コンクリートの分析が求められる機会は、今後増えるものと思われる。

##### ② 塩酸への溶解度が小さい混合材が使用されている場合

混合材は結合材であるセメントの一部と考えるべきであるが、混合材に用いられることが比較的多いフライアッシュやシリカフェームの塩酸への溶解度は小さい<sup>6)</sup>。したがってこれらが、ある程度多量に混合された硬化体の場合は、塩酸溶解分析法ではセメントの化学組成を求められない。フライアッシュやシリカフェームが一貫して塩酸に溶解しないのであれば、不溶分に取り込まれたそれらの粒子を電子顕微鏡などにより観察し、ある程度の精度でその混合量を求めるという方法も、検討の余地がある。しかしこれらは、セメント硬化体中では、ポズラン反応によりカルシウムシリケート水和物（以下 C-S-H）に変化し、塩酸に溶解するようになり、しかもどの程度の混合材が C-S-H に転化したかを知ることはで

きないため、電子顕微鏡観察併用による推定も不可能である。

### ③ 水和セメントの難溶化、骨材の可溶化が進んだ場合

C-S-H は、炭酸化により炭酸カルシウムとシリカゲルへと変化する。シリカゲルは酸には難溶であるため、セメントの SiO<sub>2</sub> が実際より低く推定されることになる。一方、SiO<sub>2</sub> 質の骨材であっても、水和セメントの高い塩基性下では経時的に変質することがあり、カルシウムと反応して C-S-H を生成した例も報告されている<sup>7)</sup>。C-S-H は酸に溶けるので、この場合はセメントの SiO<sub>2</sub> 推定値は実際より高くなると考えられる。このような経時的変質に起因する現象は、ことに古い建造物のモルタルやコンクリートにおいて、推定の誤差要因として無視できない。

## 4. 2. 3 EPMA による推定方法

本研究で検討した EPMA マッピング分析による推定方法の概要を記す。硬化体からセメント（未水和および水和）のみを分離し、その部分における主要元素の構成割合を求め、その合計が 97~98% となるように換算することは塩酸溶解分析法と同様だが、分離の方法が異なる。溶解という化学現象を利用する塩酸溶解分析法に対し、微小領域の分析データを集積する EPMA マッピング分析法では、多数のデータの中から、分析値を基にセメントに該当するもののみを選択して、その平均組成を求める。

方法の概要を図 4.2 に示す。EPMA では、一辺が  $\mu\text{m}$  オーダーの微小な領域の化学組成を分析することができる。この微小な領域をピクセルと称する。ピクセル毎の分析を、所定の大きさの二次元領域について実施することにより、各元素濃度の二次元分布を得ることができる。これをマッピング分析という。対象とする領域のマッピング分析を行い、各ピクセルの分析値を基に、セメント（未水和、水和）と骨材に相当するピクセルを識別する。そして骨材に相当するピクセルを除外し、残りのピクセルをセメントとして、その組成の平均値を求めることで、セメントの化学組成が推定される。セメントと骨材

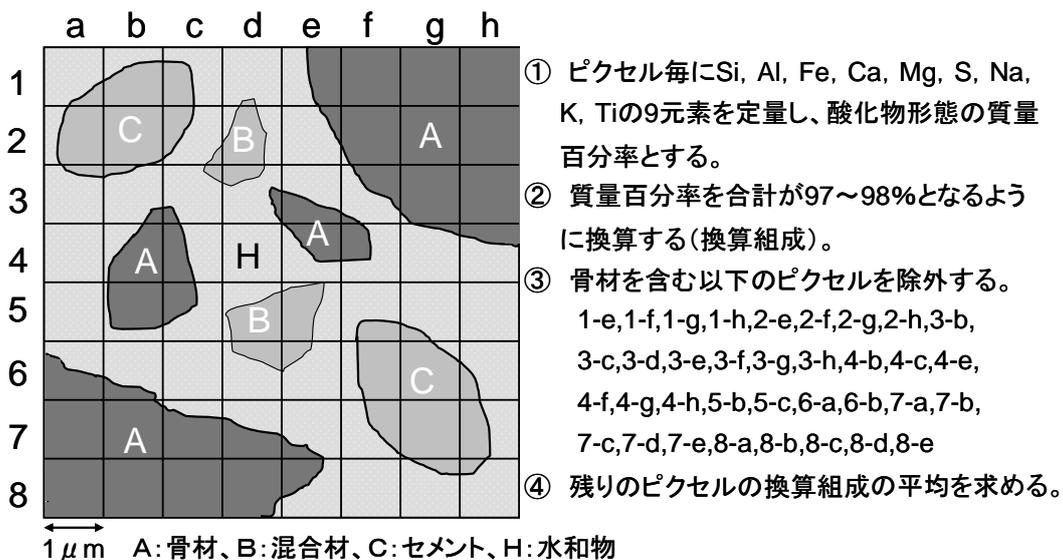


図 4.2 EPMA マッピング分析による硬化体中のセメントの化学組成推定の概要

が混在するピクセルでは、分析値は両者の中間の組成となるので、これらも除外する。

ピクセルの識別は、特定の元素についてしきい値を設定することで行われる。元素の種類としきい値は推定の精度を決定づける要因であり、その最適化が本方法の要点の一つである。またセメントと骨材にまたがるピクセルをできるだけ少なくするよう、個々のピクセルは可能な限り小さくすることが望ましく、一方、小さいほど分析値のピクセル間のばらつきは大きくなるので、できるだけ多くのピクセルについて分析し、その平均を求めることが、精度の高い推定には必要と考えられる。

#### 4. 3 実験方法

##### 4. 3. 1 モルタルの調製

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」にしたがい、水セメント比 0.5、砂セメント比 3 でモルタルを練り混ぜ、40×40×160mm の直方体に成形した。翌日脱型し、練り混ぜ後 4 週間まで 20℃の水に浸漬した。セメントは普通セメント (Ordinary Portland cement、以下 OPC) と高炉 B 種セメント (Blast furnace slag cement、以下 BSC) の 2 種類とした。蛍光 X 線分析法により求めたそれらの化学組成を表 4.1 に示す。

表 4.1 モルタルおよびコンクリートに使用したセメントの化学組成 (%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Sum
OPC	19.33	5.11	2.85	63.94	2.38	2.10	0.26	0.40	0.27	96.64
BSC	25.18	9.00	1.84	54.94	3.99	1.98	0.27	0.37	0.41	97.98

OPC: 普通セメント, BSC: 高炉B種セメント

##### 4. 3. 2 コンクリートの調製

モルタルと同じセメントを使用し、コンクリートを調製した。水セメント比は、OPC コンクリートでは 0.5、BSC コンクリートでは 0.567 とした。これらを直径 10cm、高さ 20cm の円筒型試験体に成形し、20℃の水中で養生した。コンクリートの配合と練り混ぜ直後の性状を、表 4.2 に示す。

表 4.2 コンクリートの配合と練り混ぜ直後の性状

セメント	配合 (kg/m <sup>3</sup> )						練り混ぜ直後の性状		
	水	セメント	細骨材	粗骨材	混和剤	W/C	スランプ (cm)	空気量 (%)	温度 (°C)
OPC	165	330	924	1001	2.64 *1	0.5	7.7	1.8	20.0
BSC	170	300	842	1116	3.0 *2	0.567	8.9	1.6	19.5

\*1 : レオビルド SP8SE、 \*2 : ポゾリス No.70

#### 4. 3. 3 EPMA マッピング分析

練り混ぜから 28 日後に、モルタルおよびコンクリートを、その長軸に直交する方向に切断し、中央部付近から小塊を採取した。これを数日間アセトンに浸漬した後、室温で乾燥することにより、硬化体内部の自由水を除去した。そこから約 15mm 角の小片を採取し、エポキシで固化し、その一面を最小で粒径 0.05  $\mu\text{m}$  の研磨剤を用いて鏡面状になるまで研磨した。長期間を経た実構造物から採取される試料は必ずしも十分な量があるとは限らず、場合によっては小片程度しか得られないこともあること、また精度の良いマッピング分析を行うために重要な要件である分析面の鏡面研磨をできるだけ精巧に行うためには、試料はできるだけ小さい方が良く、などを考慮し、小片の試料とした。研磨した面に導電性物質として炭素を蒸着し、Si、Al、Fe、Ca、Mg、S、Na、K、Ti の 9 元素について、EPMA によりマッピング分析を行い、結果をそれぞれの酸化物形態での質量百分率で表示した。EPMA 装置は日本電子製 JXA-8200 を使用した。マッピング分析の条件を表 4.3 に示す。ピクセルは一辺 1  $\mu\text{m}$  の正方形とし、分析個数は分析所要時間などの実情的事情を考慮し、縦横方向にそれぞれ 400 個、総数で 160000 個とした。したがって分析領域は 400  $\mu\text{m}$   $\times$  400  $\mu\text{m}$  である。できるだけ骨材が少なくなるように留意しながら、各モルタルおよびコンクリートについて、二つの分析領域を選定した。

表 4.3 マッピング分析の条件

加速電圧	15kV
試料電流	$5 \times 10^{-8}\text{A}$
プローブ直径	0.5 $\mu\text{m}$ >
ピクセルの大きさ	1 $\mu\text{m}$ $\times$ 1 $\mu\text{m}$
分析したピクセル数	160000 (400 $\times$ 400)
1 ピクセルの測定時間	40msec
標準試料	Ca, Si: Wollastonite (CaO=48.00%, SiO <sub>2</sub> =50.94%) Al, Na, K: K-Feldspar (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =20.44%, Na <sub>2</sub> O=7.07%, K <sub>2</sub> O=5.62%) Fe, Mg: Forsterite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =9.75%, MgO=50.83%) S: Anhydrite (SO <sub>3</sub> =58.81%) Ti: KTiOPO <sub>4</sub> (TiO <sub>2</sub> =40.33%)
分光結晶	Ca, S, Ti: PETJ Si, Al, Mg: TAP Fe: LiFH Na: TAPH K: PETH

#### 4. 3. 4 マッピング分析結果に基づくセメントの化学組成推定

個々のピクセルについて求められた各元素の定量分析値を、元素間の相対的な比率を保ったまま、その合計が OPC では 97%、BSC では 98% となるように換算した。このようにして個々のピクセルについて求めた換算組成を平均し、セメントの推定組成とした。平均する際、骨材の占める割合の高いピクセルをも含めると、推定結果は実測組成とはかけ離れたものとなると予測されるため、骨材のピクセルを除外するための条件を検討した。

## 4. 4 モルタルに関する試験結果と考察

### 4. 4. 1 マッピング分析結果

普通セメントモルタル（以下 OPC モルタル）と高炉 B 種セメントモルタル（以下 BSC モルタル）の二つの領域の Si、Al、Fe、Ca の 4 元素の質量百分率および CaO/SiO<sub>2</sub> モル比のマッピング分析結果を **図 4.3** および **図 4.4** に示す。各々の上段左端の写真は、分析領域の背面反射電子像（Back-scattered electron image、以下 BEI）である。

BEI において暗灰色に観察される粒子（記号 A）は骨材、明灰色の粒子（記号 C）はセメント、同じく明灰色の粒子（記号 S）は高炉スラグ、それらの間隙を埋めるのがセメントペーストである。JIS R 5201 に定められた骨材はケイ砂であり、その SiO<sub>2</sub> 含有量は 90% に近いものと思われ、マッピング分析結果においても骨材の SiO<sub>2</sub> は 70~100% に相当する白色で表されている。セメントペースト部分については、CaO の質量百分率および CaO/SiO<sub>2</sub> モル比は OPC モルタルの方が総じて高いこと、逆に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の質量百分率は BSC モルタルの方が高いことが明らかであり、セメントの化学組成の特徴と矛盾しない。

### 4. 4. 2 セメントの化学組成の推定

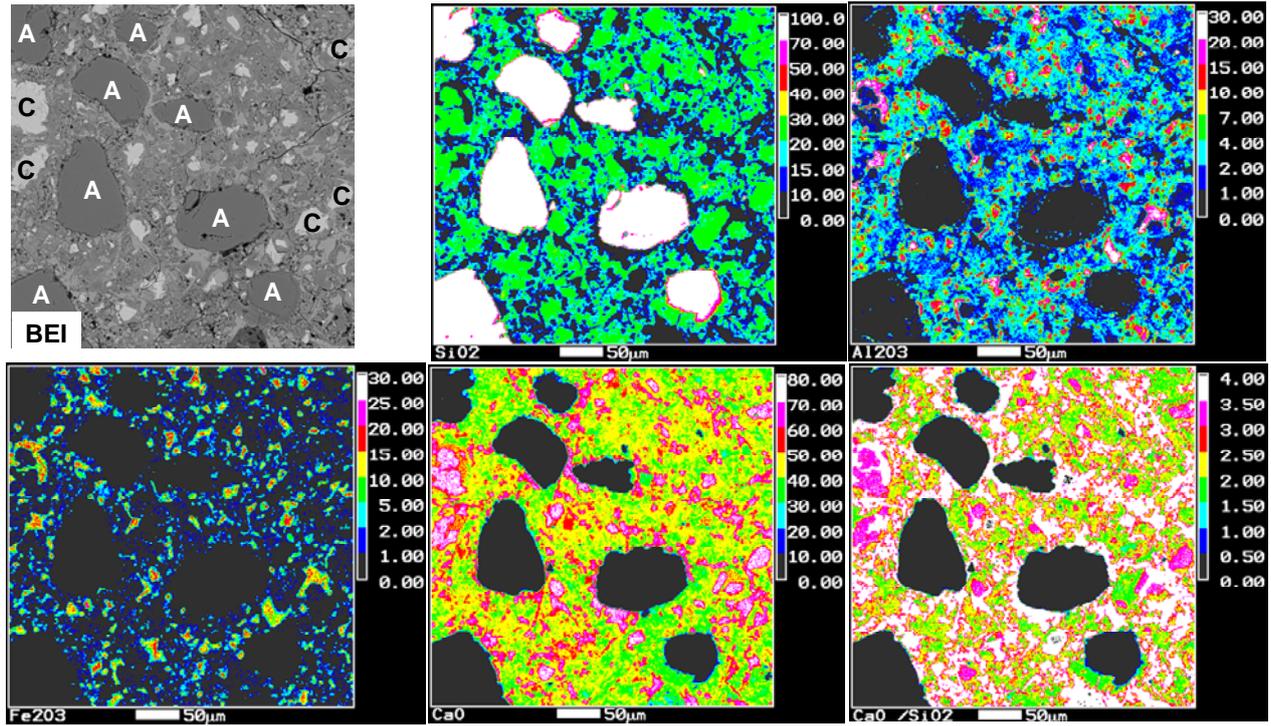
#### （1）個々のピクセルの分析結果

一例として、OPC モルタルの分析領域 1 における連続した 10 個のピクセルの分析結果、およびそれらを元素間の相対的な比率を保ったまま合計が 97% となるように換算した結果（以下これを換算組成と記す）を **表 4.4** に示す。換算組成において、No.9 と No.10 の SiO<sub>2</sub> は 90% を超えており、主として骨材に相当するピクセルと判断される。No.1 から No.8 はセメントペーストに相当すると思われるが、組成のばらつきはきわめて大きく、またその平均値は **表 4.1** に示した普通セメントの化学組成とは大きく異なるものであった。ピクセルの大きさに相当する 1 μm の立方体を考えると、その体積は 10<sup>-18</sup>m<sup>3</sup>、質量は 10<sup>-12</sup>g 程度に過ぎない。個々の分析点であるピクセルがこのように微小なものであることを考慮すると、**表 4.4** のようなばらつきは避けられない。実測値に近い推定値を得るためには、多数のピクセルについて分析し、その平均値を求めることが必要であることが明白である。

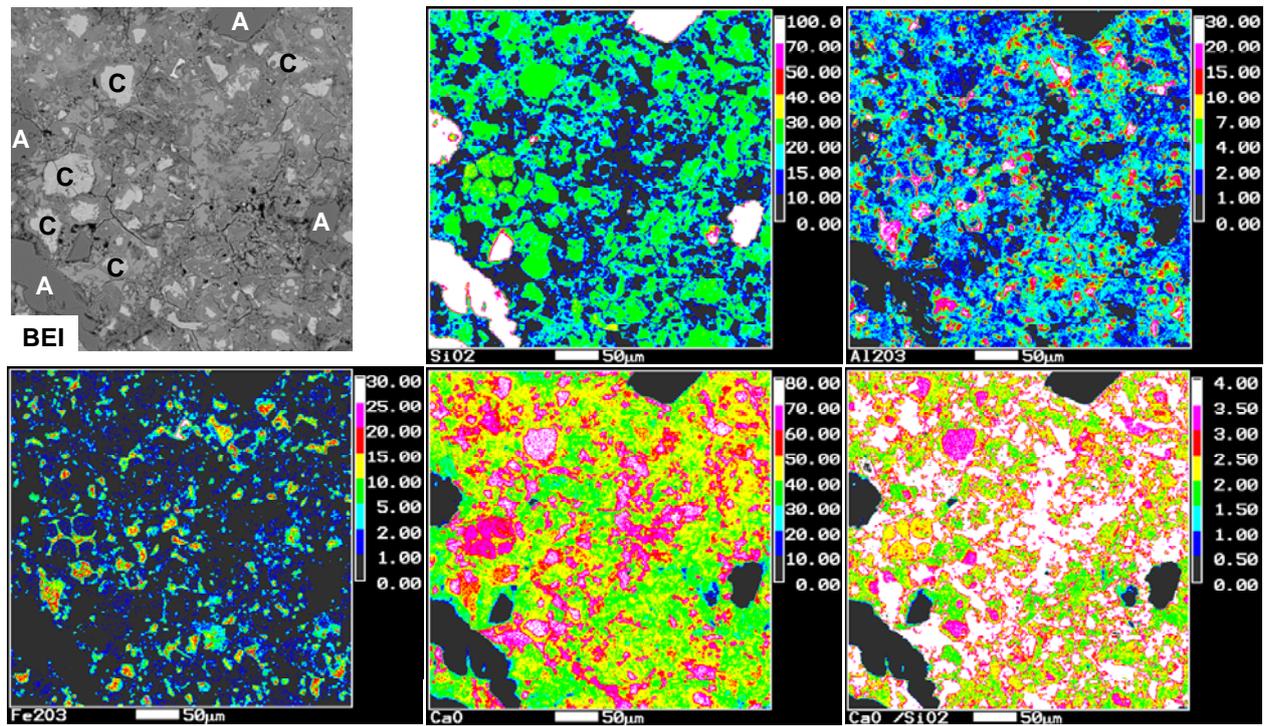
#### （2）全てのピクセルの平均組成

OPC モルタルおよび BSC モルタルの二つの分析領域の全ピクセル 160000 点について、換算組成を平均した結果を **表 4.5** に示す。いずれの領域でも、蛍光 X 線分析による実測組成と比べると、SiO<sub>2</sub> は高く、他の元素のほとんどは低いこと、その程度は同じモルタルでも分析領域により相違があることが明らかである。これは、骨材をも含んだ平均組成を求めていることによる。各領域に占める骨材の面積は、OPC モルタルでは領域 2 の方が、BSC モルタルでは領域 1 の方が大きいことが、**図 4.3** および **図 4.4** より明らかである。**表 4.5** の結果はこれと矛盾しないものである。以上のことより、セメントの化学組成を求めるためには、骨材に相当するピクセルを除外することが非常に重要であることが明らかである。

領域 2



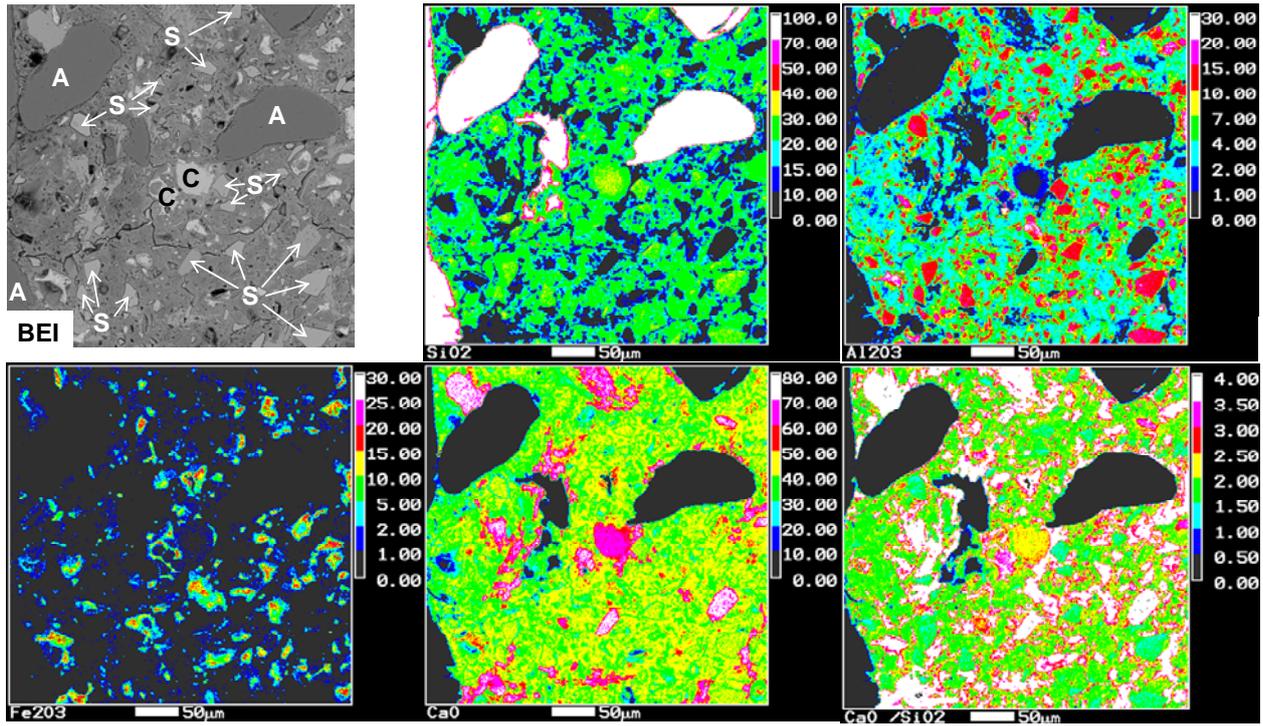
領域 1



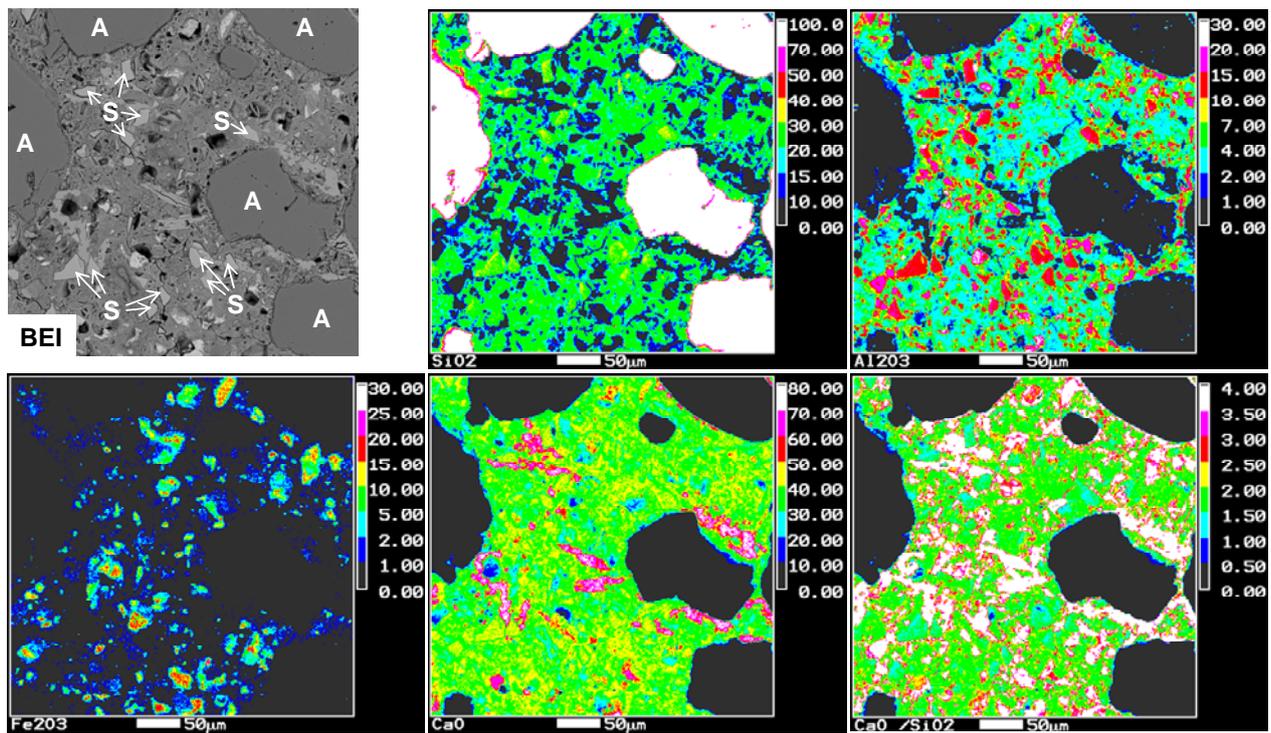
C : セメント、 A : 骨材

図 4.3 普通セメントモルタルのマッピング分析結果 (分析範囲:  $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ )

領域 2



領域 1



C : セメント、 A : 骨材、 S : 高炉スラグ

図 4.4 高炉 B 種セメントモルタルのマッピング分析結果 (分析範囲: 400 µm × 400 µm)

表 4.4 OPC モルタルの分析領域 1 における連続した 10 個のピクセルの分析結果 (%)

No.	実測組成										換算組成*1									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Sum	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	
1	9.4	1.4	0.3	63.8	0.3	3.1	0.2	0.1	0.0	78.5	11.6	1.7	0.3	78.8	0.4	3.8	0.3	0.2	0.0	
2	7.3	1.0	0.3	60.3	0.2	1.7	0.4	0.2	0.0	71.4	9.9	1.4	0.3	81.9	0.3	2.3	0.6	0.3	0.0	
3	9.9	2.1	0.3	56.7	0.3	1.7	0.9	0.2	0.0	72.1	13.3	2.8	0.3	76.4	0.5	2.2	1.2	0.2	0.0	
4	12.7	3.2	0.7	51.2	0.1	1.0	0.5	0.2	0.2	69.8	17.6	4.4	1.0	71.1	0.2	1.3	0.7	0.3	0.3	
5	16.6	3.7	0.3	42.3	0.5	1.3	0.2	0.2	0.3	65.4	24.6	5.5	0.4	62.7	0.7	2.0	0.3	0.4	0.5	
6	16.1	3.9	0.1	44.5	0.3	1.3	0.0	0.3	0.3	66.8	23.4	5.7	0.2	64.5	0.4	1.9	0.0	0.4	0.5	
7	16.6	3.4	0.7	40.6	0.7	2.7	0.1	0.4	0.0	65.2	24.7	5.1	1.1	60.3	1.0	4.1	0.1	0.6	0.0	
8	18.8	2.2	0.5	40.1	1.1	2.7	0.0	0.2	0.0	65.6	27.9	3.2	0.7	59.3	1.6	4.0	0.0	0.2	0.0	
9	93.7	1.6	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1	96.1	94.6	1.6	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1	
10	88.9	1.6	0.1	0.4	0.5	0.0	0.2	0.8	0.9	93.4	92.3	1.6	0.1	0.5	0.5	0.0	0.2	0.8	0.9	
										Av.*2	19.1	3.7	0.5	69.4	0.6	2.7	0.4	0.3	0.2	

\*1: 実測組成の9元素 (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>) の相対的比率を保ちながら、合計が97%となるよう換算した組成

\*2: No.1~No.8の平均値

表 4.5 OPC および BSC モルタルの全 160000 ピクセルの換算組成の平均結果 (%)

モルタル	分析領域	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ピクセル数
OPC	1	26.1	4.7	2.2	59.3	1.8	2.1	0.4	0.2	0.2	160000
OPC	2	36.3	4.2	2.0	50.3	1.6	1.8	0.4	0.1	0.2	160000
蛍光X線分析結果		(19.33)	5.11	2.85	63.94	2.38	2.10	0.26	0.40	0.27)	
BSC	1	44.8	5.9	1.6	40.3	2.5	2.1	0.4	0.1	0.3	160000
BSC	2	35.3	6.5	1.6	48.7	2.8	2.4	0.3	0.1	0.3	160000
蛍光X線分析結果		(25.18)	9.00	1.84	54.94	3.99	1.98	0.27	0.37	0.41)	

### (3) 骨材に相当するピクセルの除外条件の検討

骨材とセメントペーストで含有量に明白な差異のある元素について、上限値あるいは下限値を定め、上限値を超える、あるいは下限値を下回るピクセルを骨材相当のものと判断し、平均値の計算から除外することとした。骨材とセメントペーストでの差の大きい元素は SiO<sub>2</sub> と CaO であり、骨材において前者の濃度は非常に高く、後者の濃度はきわめて低い。これを考慮し SiO<sub>2</sub> については上限値を、CaO については下限値を設定することとし、その適正値を検討した。上限値および下限値を 10% 刻みに設定し、これを逸脱するピクセルを除外して換算組成の平均値を求め、実測の組成と比較した。その結果を SiO<sub>2</sub> の上限値、CaO の下限値のそれぞれについて、表 4.6 および表 4.7 に示す。また横軸に SiO<sub>2</sub> の上限値を、縦軸にセメントの主要 4 成分である SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値をとりプロットしたものを、OPC モルタルについて図 4.5 に、BSC モルタルについて図 4.6 に示す。同じく横軸は CaO の下限値とし、縦軸は SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値としたものを、OPC モルタル、BSC モルタルの

それぞれについて図 4.7 と図 4.8 に示す。いずれも図中の点線は、蛍光 X 線分析法による実測値を示す。

表 4.6 および表 4.7 において、除外されず推定に用いられたピクセルの数  $n$  に着目すると、 $\text{SiO}_2$  の上限値が 90~40% の範囲で、また  $\text{CaO}$  の下限値が 10~50% の範囲でほぼ一定である。またその値は、骨材の面積が占める割合がより大きい領域、すなわち OPC モルタルでは領域 2、BSC モルタルでは領域 1 の方が小さい。これらの範囲では骨材が除外されているものと考えることができる。骨材が除外された範囲での  $n$  の値に、 $\text{SiO}_2$  に上限値を設ける場合と  $\text{CaO}$  に下限値を設ける場合で大きな差はなく、いずれの条件によっても骨材を同程度に除外できるものと判断される。

図 4.5 において、 $\text{SiO}_2$  の上限値を 20% および 100% とした場合は、推定値は実測値と乖離したものとなるが、30~90% とすると実測値とかなり近くなり、30% と 40% の間で最も実測値と近いことが分かる。また図 4.7 において、 $\text{CaO}$  の下限値を 0% および 60% とした場合は、推定値と実測値の違いは大きい、10~50% とすると実測値とかなり近くなり、40% で最も実測値と近いことが分かる。このことから、OPC モルタルについては、 $\text{SiO}_2$  の上限値を 30~90%、最も望ましくは 35% 程度とし、または  $\text{CaO}$  の下限値を 10~50%、最も望ましくは 40% 程度とし、これらを逸脱するピクセルを除外し、残りのピクセルについて換算組成の平均値を求めることにより、実測値に近いセメントの化学組成を求めることができると判断される。

$\text{SiO}_2$  の上限値を 100% とし、および  $\text{CaO}$  の下限値を 0% とし得られる推定値の実測値との乖離は、前述のように骨材をも含んだ平均組成を求めていることによるもの、 $\text{SiO}_2$  の上限値を 20% とし、および  $\text{CaO}$  の下限値を 60% とし得られる推定値の実測値との乖離は、 $\text{Ca(OH)}_2$  や  $\text{CaCO}_3$  など  $\text{CaO}$  含有率が高い部分の割合が多くなることによるものと考えられる。

BSC モルタルについては、図 4.6 と図 4.8 より、 $\text{SiO}_2$  の上限値は 40~90%、最も望ましくは 60% 程度とし、 $\text{CaO}$  の下限値は 10~40%、最も望ましくは 20% 程度として、これらを逸脱するピクセルを除外し、残りのピクセルについて推定を行うことが望ましいと判断される。

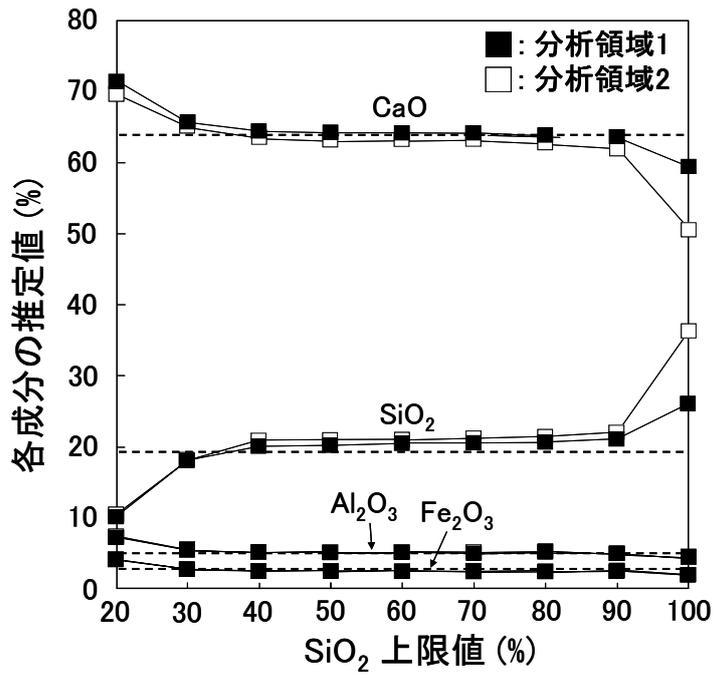
BSC の方が OPC より、 $\text{SiO}_2$  の上限値を高く、また  $\text{CaO}$  の下限値を低く設定すべきであるのは、BSC が OPC より高  $\text{SiO}_2$ 、低  $\text{CaO}$  の組成であることによるものと考えられる。

表 4.6 OPC および BSC モルタルのセメント推定組成の SiO<sub>2</sub> 上限値による変化

モルタル	分析領域	SiO <sub>2</sub> 上限値 (%)	推定組成 (%)									ピクセル数	
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>		
OPC	1	100	26.1	4.7	2.2	59.3	1.8	2.1	0.4	0.2	0.2	160000	
		90	21.0	5.1	2.4	63.6	2.0	2.2	0.4	0.2	0.2	149112	
		80	20.6	5.1	2.4	63.9	2.0	2.3	0.4	0.2	0.2	148218	
		70	20.4	5.1	2.4	64.1	2.0	2.3	0.4	0.2	0.2	147745	
		60	20.3	5.1	2.4	64.2	2.0	2.3	0.4	0.2	0.2	147339	
		50	20.2	5.1	2.4	64.3	2.0	2.3	0.4	0.2	0.2	146912	
		40	20.1	5.1	2.4	64.4	2.0	2.3	0.4	0.2	0.2	146295	
		30	18.0	5.4	2.7	65.8	2.1	2.3	0.4	0.2	0.2	123715	
		20	10.0	7.0	3.7	71.1	2.3	2.2	0.3	0.2	0.2	61181	
	2	100	36.3	4.2	2.0	50.3	1.6	1.8	0.4	0.1	0.2	160000	
		90	22.0	5.1	2.5	62.3	2.0	2.3	0.4	0.1	0.2	129167	
		80	21.4	5.2	2.5	62.8	2.0	2.3	0.4	0.1	0.2	129753	
		70	21.2	5.2	2.5	63.0	2.1	2.3	0.4	0.2	0.2	127313	
		60	21.0	5.2	2.5	63.2	2.1	2.3	0.4	0.1	0.2	126745	
		50	20.8	5.2	2.5	63.3	2.1	2.3	0.4	0.1	0.2	126119	
		40	20.7	5.2	2.5	63.4	2.1	2.3	0.4	0.1	0.2	125326	
		30	18.3	5.6	2.8	64.9	2.2	2.4	0.4	0.1	0.2	104019	
		20	10.5	7.4	4.2	69.4	2.5	2.2	0.4	0.1	0.3	49994	
	蛍光X線分析結果			19.33	5.11	2.85	63.94	2.38	2.10	0.26	0.40	0.27	
	BSC	1	100	44.8	5.9	1.6	40.3	2.5	2.1	0.4	0.1	0.3	160000
90			25.5	8.1	2.1	55.1	3.4	2.9	0.5	0.1	0.3	116932	
80			24.9	8.1	2.1	55.5	3.4	2.9	0.5	0.1	0.3	115864	
70			24.6	8.1	2.1	55.7	3.5	2.9	0.5	0.1	0.3	115202	
60			24.4	8.2	2.1	55.9	3.5	2.9	0.5	0.1	0.3	114510	
50			24.2	8.2	2.2	56.0	3.5	2.9	0.5	0.1	0.3	113733	
40			23.9	8.2	2.2	56.2	3.5	3.0	0.5	0.1	0.3	112233	
30			18.2	9.6	2.9	58.7	3.8	3.7	0.5	0.1	0.4	69127	
20			10.5	11.0	3.9	64.0	3.0	4.7	0.4	0.1	0.4	34740	
2		100	35.3	6.5	1.6	48.7	2.8	2.4	0.3	0.1	0.3	160000	
		90	24.4	7.6	1.9	57.2	3.3	2.8	0.4	0.1	0.3	136004	
		80	24.0	7.7	1.9	57.6	3.3	2.8	0.4	0.1	0.3	135038	
		70	23.7	7.7	1.9	57.8	3.3	2.8	0.4	0.1	0.3	134349	
		60	23.5	7.7	1.9	57.9	3.4	2.8	0.4	0.1	0.3	133679	
		50	23.3	7.7	2.0	58.0	3.4	2.8	0.4	0.1	0.3	132873	
		40	23.1	7.8	2.0	58.2	3.4	2.8	0.3	0.1	0.3	131666	
		30	19.0	8.5	2.5	60.2	3.6	3.3	0.3	0.1	0.3	90930	
		20	10.3	9.8	3.7	66.5	3.1	3.9	0.3	0.1	0.3	41076	
蛍光X線分析結果			25.18	9.00	1.84	54.94	3.99	1.98	0.27	0.37	0.41		

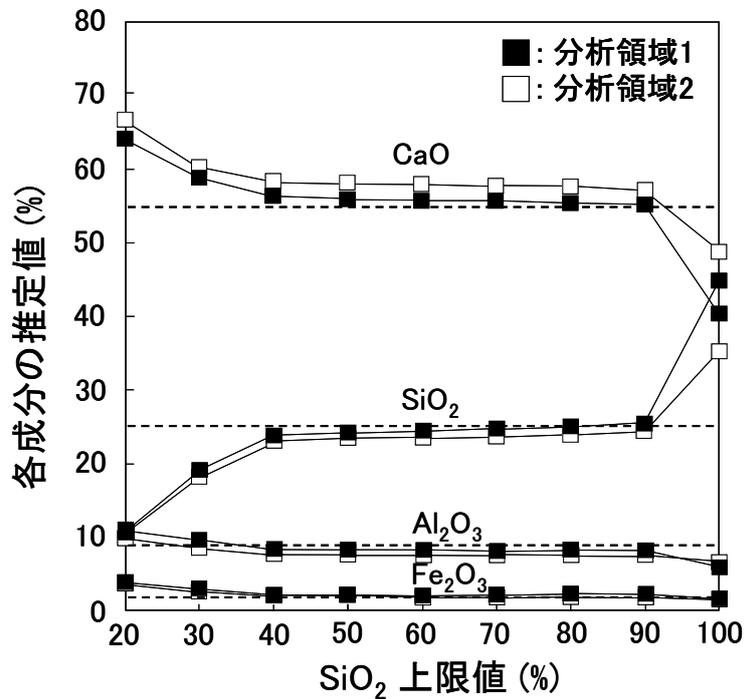
表 4.7 OPC および BSC モルタルのセメント推定組成の CaO 下限値による変化

モルタル	分析領域	CaO 下限値 (%)	推定組成 (%)									ピクセル数
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	
OPC	1	0	26.1	4.7	2.2	59.3	1.8	2.1	0.4	0.2	0.2	160000
		10	20.6	5.0	2.4	63.9	2.0	2.3	0.4	0.2	0.2	148207
		20	20.4	5.0	2.4	64.1	2.0	2.3	0.4	0.2	0.2	147585
		30	20.3	5.0	2.4	64.2	2.0	2.3	0.4	0.2	0.2	147126
		40	20.2	5.0	2.4	64.4	2.0	2.3	0.4	0.2	0.2	146531
		50	20.4	4.7	2.0	65.0	1.8	2.3	0.4	0.2	0.2	140933
		60	16.4	3.5	1.0	72.4	1.2	1.8	0.3	0.2	0.1	76068
	2	0	36.3	4.2	2.0	50.3	1.6	1.8	0.4	0.1	0.2	160000
		10	21.6	5.1	2.5	62.7	2.0	2.3	0.4	0.1	0.2	128156
		20	21.2	5.1	2.5	63.0	2.0	2.3	0.4	0.1	0.2	127298
		30	21.0	5.1	2.5	63.3	2.0	2.3	0.4	0.1	0.2	126599
		40	20.8	5.1	2.5	63.4	2.0	2.3	0.4	0.1	0.2	125727
		50	21.0	4.7	2.1	64.3	1.8	2.3	0.4	0.1	0.2	119399
		60	16.9	3.6	1.1	71.8	1.2	1.8	0.4	0.1	0.1	61558
蛍光X線分析結果			19.33	5.11	2.85	63.94	2.38	2.10	0.26	0.40	0.27	
BSC	1	0	44.8	5.9	1.6	40.3	2.5	2.1	0.4	0.1	0.3	160000
		10	25.1	8.1	2.1	55.4	3.4	2.9	0.5	0.1	0.3	116153
		20	24.7	8.1	2.1	55.7	3.4	2.9	0.5	0.1	0.3	115298
		30	24.4	8.1	2.1	56.0	3.4	2.9	0.5	0.1	0.3	114367
		40	24.1	8.1	2.1	56.4	3.3	2.9	0.5	0.1	0.3	111799
		50	23.2	7.4	1.7	59.3	2.4	3.1	0.5	0.1	0.3	87441
		60	12.6	4.9	1.5	74.9	1.5	1.9	0.4	0.1	0.3	20225
	2	0	35.3	6.5	1.6	48.7	2.8	2.4	0.3	0.1	0.3	160000
		10	24.2	7.6	1.9	57.5	3.3	2.8	0.4	0.1	0.3	135352
		20	23.8	7.7	1.9	57.7	3.3	2.8	0.4	0.1	0.3	134428
		30	23.6	7.7	1.9	58.0	3.3	2.8	0.4	0.1	0.3	133532
		40	23.3	7.7	1.9	58.3	3.2	2.8	0.4	0.1	0.3	131671
		50	22.7	6.9	1.7	60.8	2.4	2.9	0.3	0.1	0.2	109719
		60	14.3	4.5	0.8	74.8	1.3	1.8	0.3	0.1	0.2	30797
蛍光X線分析結果			25.18	9.00	1.84	54.94	3.99	1.98	0.27	0.37	0.41	



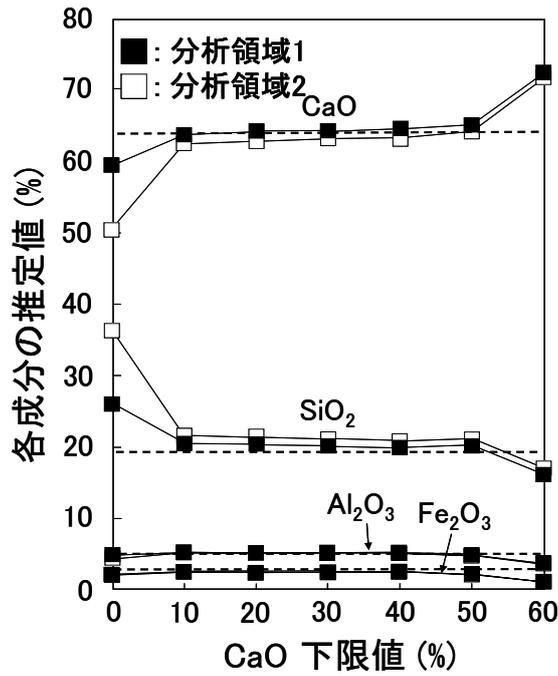
注) 点線は蛍光 X 線分析結果

図 4.5 OPC モルタルにおける SiO<sub>2</sub> の上限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係



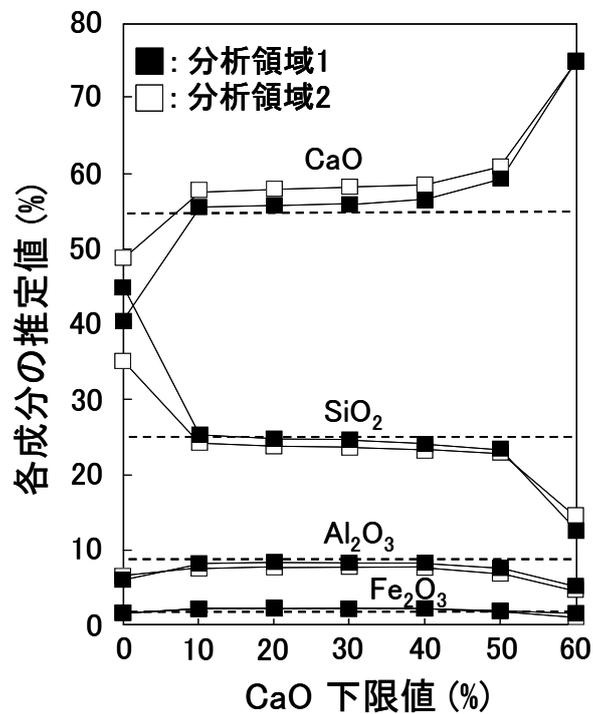
注) 点線は蛍光 X 線分析結果

図 4.6 BSC モルタルにおける SiO<sub>2</sub> の上限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係



注) 点線は蛍光 X 線分析結果

図 4.7 OPC モルタルにおける CaO の下限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係



注) 点線は蛍光 X 線分析結果

図 4.8 BSC モルタルにおける CaO の下限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係

## 4. 5 コンクリートに関する試験結果と考察

### 4. 5. 1 マッピング分析結果

普通セメントコンクリート（以下 OPC コンクリート）と高炉 B 種セメントコンクリート（以下 BSC コンクリート）の二つの領域の、Si、Al、Fe、Ca の 4 元素の質量百分率および CaO/SiO<sub>2</sub> モル比のマッピング分析結果を **図 4.9** および **図 4.10** に示す。

ケイ砂を用いたモルタルとは異なり、骨材の SiO<sub>2</sub> は 70~100% に相当する白色のみではなく、赤や桃色でも表示され、その質量百分率はケイ砂よりも幅が広いことが明らかである。したがって、骨材のピクセルを除外する条件は、モルタルの場合とは異なるものと予想される。モルタルと同様の検討を行い、確認することとした。

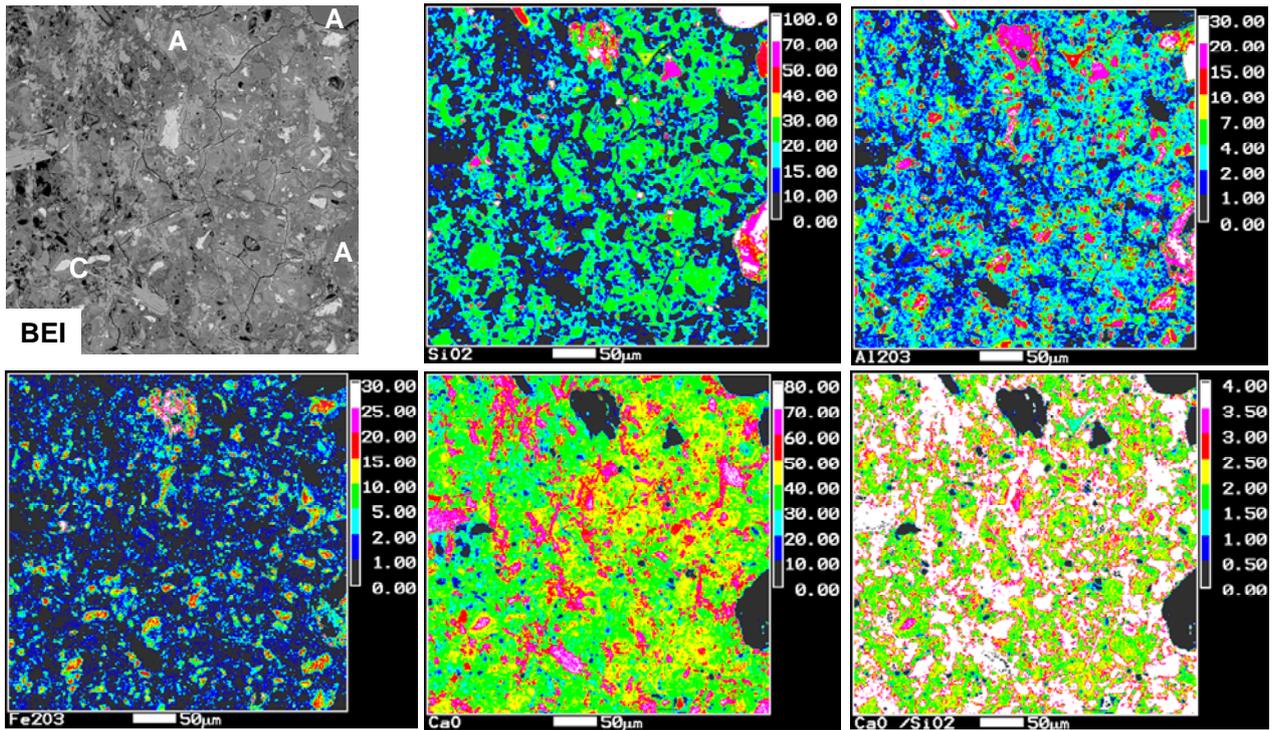
### 4. 5. 2 骨材に相当するピクセルの除外とセメントの化学組成の推定

SiO<sub>2</sub> の上限値および CaO の下限値を 10% 刻みに設定し、これを逸脱するピクセルを除外して換算組成の平均値を求め、実測の組成と比較した。その結果を SiO<sub>2</sub> の上限値、CaO の下限値のそれぞれについて、**表 4.8** および **表 4.9** に示す。また、横軸に SiO<sub>2</sub> の上限値または CaO の下限値を、縦軸に SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値をとりプロットしたものを **図 4.11~14** に示す。

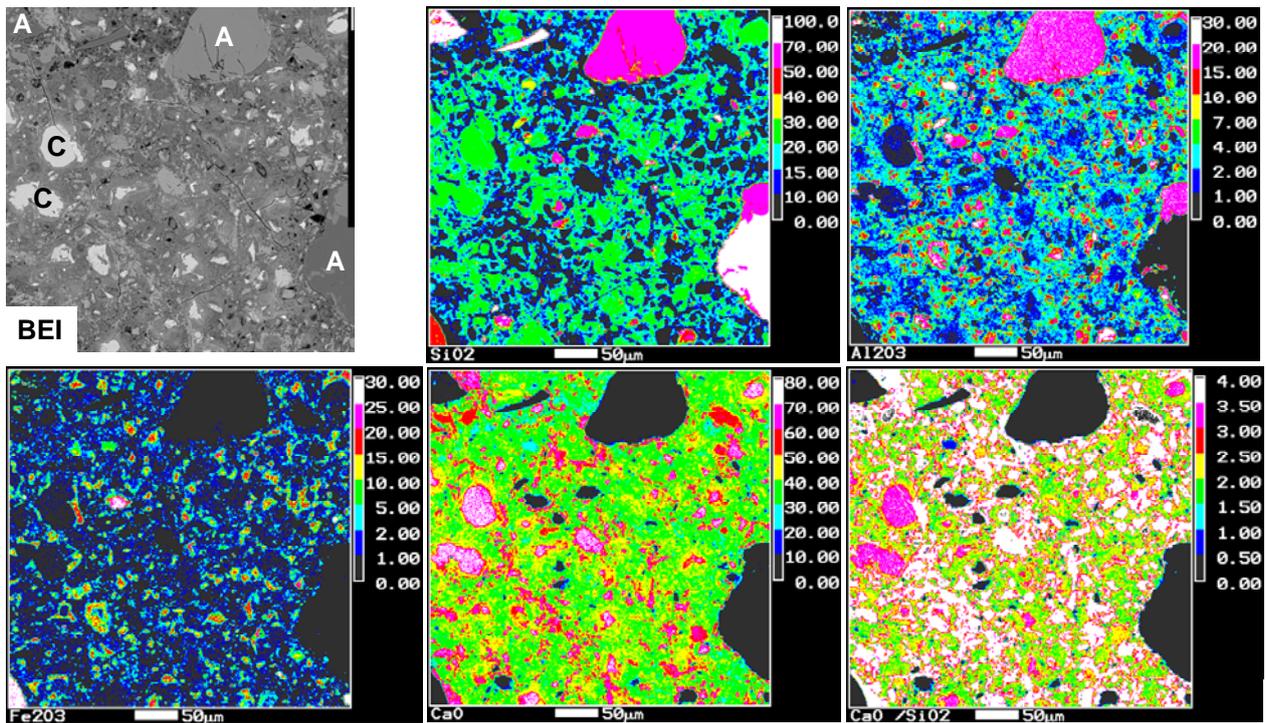
モルタルの場合、SiO<sub>2</sub> の上限値を 90% とするだけで、推定組成は実測値とかなり近くなり、また SiO<sub>2</sub> の上限値が 30~90% の範囲では、推定値には大きな差異はなく、概ね一定のレベルであったが、コンクリートでは違っていた。すなわち、SiO<sub>2</sub> の上限値が 90% では、実測組成との乖離はいまだ大きく、上限値を下げることで徐々に実測値と近くなり、OPC では 30%、BSC では 40% とすることで、ようやく実測値とほぼ一致した。モルタルでは、上限値にはある程度の幅が許容されたが、コンクリートでは適切な上限値が限定されるということが出来る。CaO の下限値についても、適切な範囲はモルタルより狭く、OPC コンクリートについては 30~50%、最も望ましくは 50% 程度、BSC コンクリートについては 20~40%、最も望ましくは 30% 程度として推定を行うことが望ましいと判断される。骨材がケイ砂のみであるモルタルに対して、コンクリートでは、骨材の組成に幅があることを反映するものと考えられる。マッピング分析により明らかになる、セメントや骨材の化学組成を参照し、適切なしきい値を設定することが必要であるということが出来る。

以上の検討により明らかとなった、適切な推定値を得るために設定すべき SiO<sub>2</sub> または CaO のしきい値をまとめると、**表 4.10** のようになる。なお、一般的には CaO よりも SiO<sub>2</sub> の方が、岩石の種類により含有量に幅があることを考慮すると、SiO<sub>2</sub> の上限値より CaO の下限値を採用する方が、より適切であるものと考えられる。

領域 2



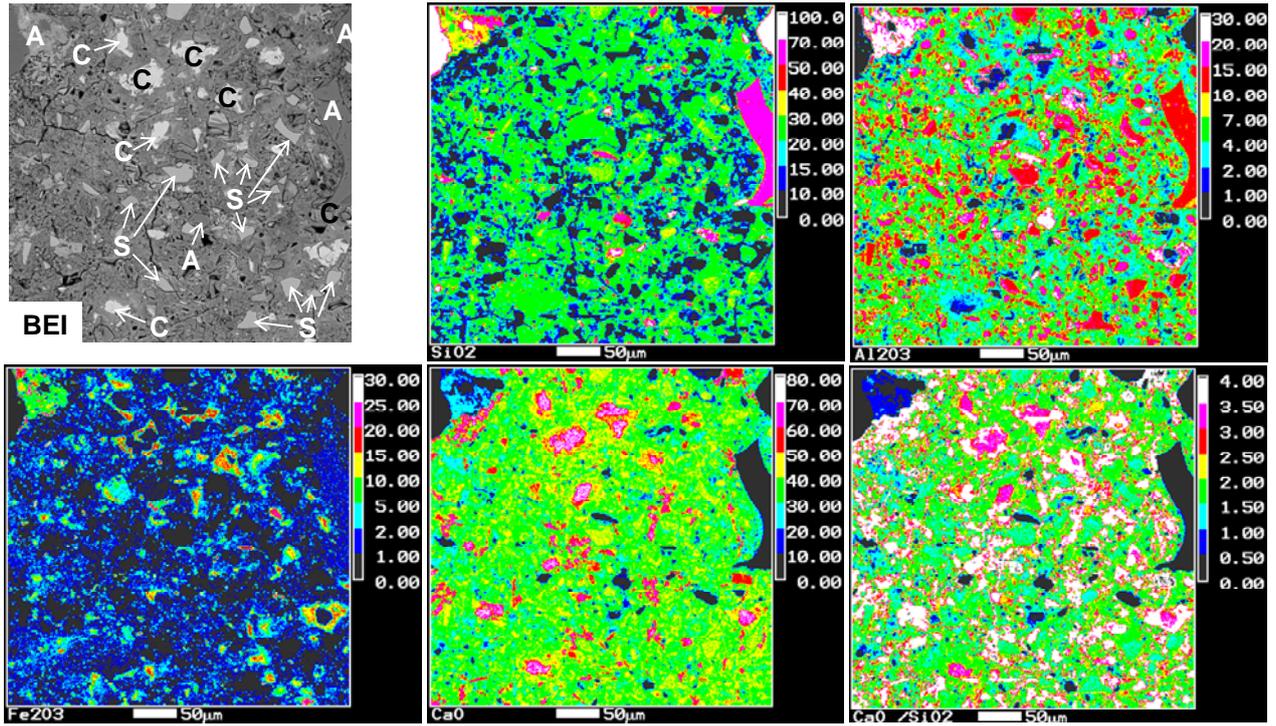
領域 1



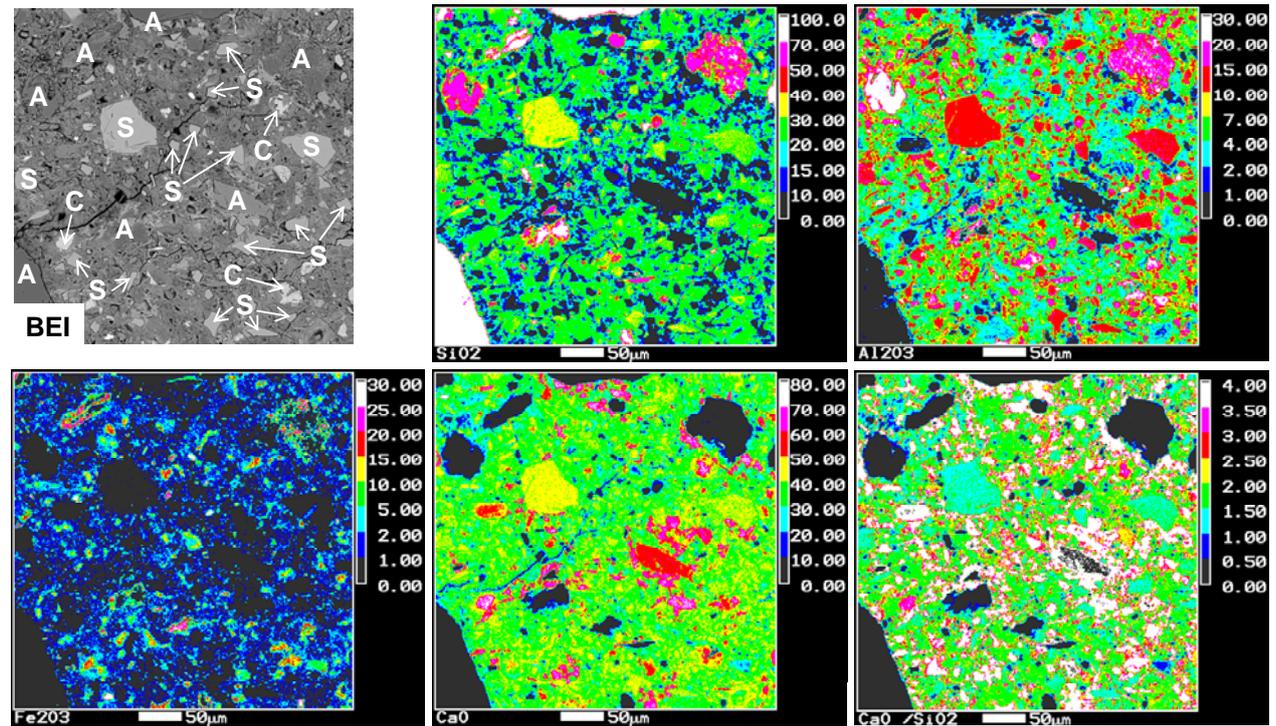
C : セメント、 A : 骨材

図 4.9 普通セメントコンクリートのマッピング分析結果 (分析範囲:  $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ )

領域 2



領域 1



C : セメント、 A : 骨材、 S : 高炉スラグ

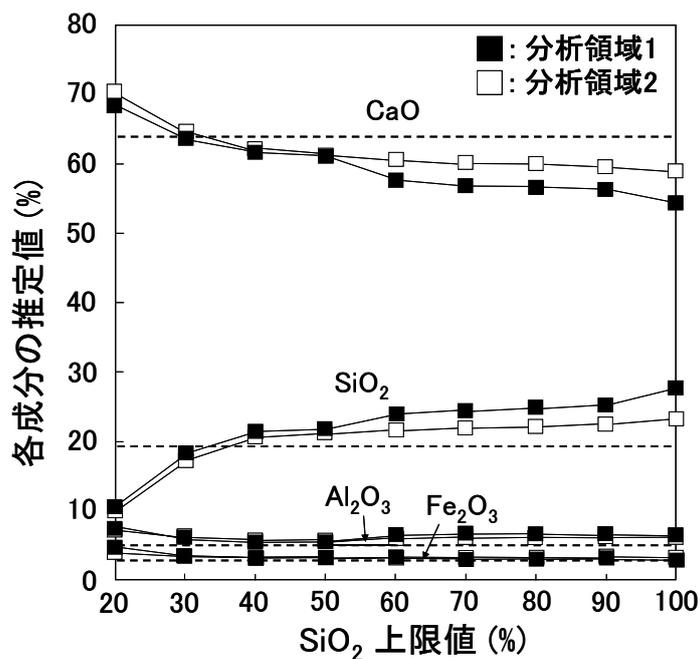
図 4.10 高炉 B 種セメントコンクリートのマッピング分析結果 (分析範囲:  $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ )

表 4.8 OPC および BSC コンクリートのセメント推定組成の SiO<sub>2</sub> 上限値による変化

コンクリート	分析領域	SiO <sub>2</sub> 上限値 (%)	推定組成 (%)									ピクセル数	
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>		
OPC	1	100	27.6	6.3	2.9	54.4	2.0	1.9	0.4	1.4	0.2	160000	
		90	24.9	6.5	3.0	56.4	2.1	1.9	0.4	1.4	0.2	154115	
		80	24.7	6.6	3.0	56.7	2.1	1.9	0.4	1.4	0.2	153446	
		70	24.5	6.6	3.0	56.8	2.1	2.0	0.4	1.4	0.2	152950	
		60	23.9	6.4	3.1	57.6	2.1	2.0	0.3	1.3	0.2	150614	
		50	21.7	5.5	3.2	61.2	2.3	2.1	0.3	0.4	0.2	141464	
		40	21.3	5.4	3.2	61.8	2.2	2.1	0.2	0.4	0.2	139021	
		30	18.7	5.8	3.5	63.6	2.4	2.2	0.2	0.4	0.3	111605	
		20	10.5	7.7	4.8	68.5	2.7	2.1	0.2	0.3	0.3	52313	
	2	100	23.2	6.1	3.2	59.0	2.3	2.1	0.4	0.5	0.3	160000	
		90	22.4	6.1	3.2	59.6	2.3	2.2	0.4	0.5	0.3	158203	
		80	22.1	6.1	3.2	59.9	2.3	2.2	0.4	0.5	0.3	157592	
		70	22.0	6.1	3.2	60.1	2.3	2.2	0.4	0.5	0.3	157016	
		60	21.6	6.0	3.2	60.6	2.3	2.2	0.4	0.5	0.3	155572	
		50	21.1	5.8	3.2	61.3	2.3	2.2	0.3	0.4	0.3	153302	
		40	20.7	5.7	3.2	62.0	2.3	2.2	0.4	0.4	0.3	150688	
		30	17.3	6.1	3.5	64.5	2.4	2.4	0.3	0.3	0.3	116390	
		20	9.9	7.2	4.1	70.3	2.6	2.2	0.3	0.3	0.3	63413	
	蛍光X線分析結果			19.33	5.11	2.85	63.94	2.38	2.10	0.26	0.40	0.27	
	BSC	1	100	30.2	9.5	2.5	48.5	3.3	2.5	0.8	0.4	0.3	160000
90			27.3	9.9	2.6	50.6	3.4	2.6	0.8	0.4	0.3	153224	
80			26.9	10.0	2.6	50.8	3.4	2.6	0.8	0.4	0.3	152428	
70			26.7	10.0	2.6	51.1	3.4	2.6	0.8	0.4	0.4	151687	
60			26.0	9.8	2.6	52.0	3.5	2.7	0.7	0.4	0.4	148772	
50			25.1	9.6	2.6	53.2	3.5	2.8	0.5	0.4	0.4	144591	
40			24.5	9.5	2.6	54.0	3.5	2.8	0.5	0.3	0.4	140026	
30			19.1	10.4	2.9	57.8	3.6	3.2	0.4	0.2	0.4	86180	
20			11.1	11.8	3.3	64.7	2.9	3.4	0.3	0.2	0.3	39309	
2		100	27.9	10.2	2.7	49.7	3.3	2.8	0.7	0.4	0.4	160000	
		90	27.0	10.3	2.8	50.3	3.3	2.8	0.7	0.4	0.4	157927	
		80	26.8	10.3	2.8	50.4	3.3	2.8	0.7	0.4	0.4	157503	
		70	25.8	10.2	2.8	51.5	3.4	2.9	0.7	0.4	0.4	154106	
		60	25.4	10.2	2.8	51.9	3.4	2.9	0.6	0.3	0.4	152772	
		50	25.0	10.1	2.9	52.4	3.5	2.9	0.6	0.3	0.4	150604	
		40	24.5	10.0	2.8	53.0	3.5	2.9	0.6	0.3	0.4	146780	
		30	19.5	11.2	3.2	55.9	3.7	3.3	0.5	0.3	0.4	92753	
		20	11.5	13.6	4.2	60.6	3.4	3.7	0.4	0.2	0.4	40703	
蛍光X線分析結果			25.18	9.00	1.84	54.94	3.99	1.98	0.27	0.37	0.41		

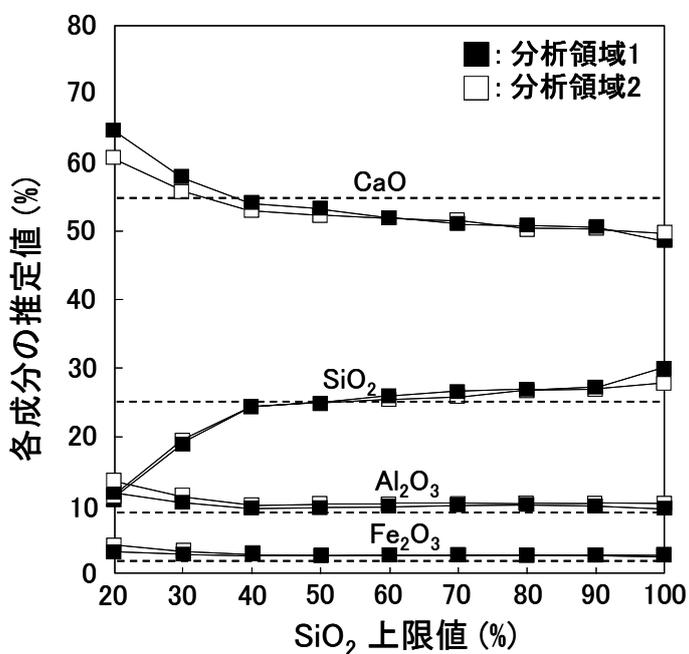
表 4.9 OPC および BSC コンクリートのセメント推定組成の CaO 下限値による変化

コンクリート	分析領域	CaO 下限値 (%)	推定組成 (%)									ピクセル数
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	
OPC	1	0	27.6	6.3	2.9	54.4	2.0	1.9	0.4	1.4	0.2	160000
		10	22.0	5.5	3.0	61.2	2.2	2.1	0.4	0.4	0.2	141805
		20	21.8	5.4	3.0	61.6	2.2	2.1	0.3	0.4	0.2	140632
		30	21.5	5.3	3.0	62.0	2.1	2.1	0.3	0.4	0.2	139328
		40	21.3	5.3	3.0	62.3	2.1	2.1	0.2	0.4	0.2	137508
		50	21.4	5.0	2.4	63.5	1.9	2.1	0.2	0.4	0.2	127720
		60	16.5	4.3	1.3	71.4	1.3	1.6	0.2	0.3	0.1	61584
	2	0	23.2	6.1	3.2	59.0	2.3	2.1	0.4	0.5	0.3	160000
		10	21.2	5.7	3.0	61.8	2.2	2.1	0.3	0.4	0.2	152449
		20	21.0	5.6	2.9	62.2	2.3	2.3	0.3	0.4	0.2	151237
		30	20.8	5.5	2.9	62.4	2.1	2.3	0.3	0.4	0.2	150105
		40	20.6	5.4	2.9	62.8	2.1	2.3	0.3	0.4	0.2	148023
		50	20.5	5.1	2.3	64.3	1.8	2.2	0.3	0.4	0.2	135655
		60	14.1	4.4	1.4	73.6	1.2	1.7	0.2	0.3	0.1	64704
蛍光X線分析結果			19.33	5.11	2.85	63.94	2.38	2.10	0.26	0.40	0.27	
BSC	1	0	30.2	9.5	2.5	48.5	3.3	2.5	0.8	0.4	0.3	160000
		10	25.5	9.4	2.4	53.3	3.4	2.7	0.5	0.3	0.3	144929
		20	25.1	9.3	2.3	53.9	3.4	2.8	0.5	0.3	0.3	142828
		30	24.9	9.2	2.3	54.4	3.4	2.8	0.5	0.3	0.3	140327
		40	24.4	9.0	2.2	55.3	3.2	2.8	0.4	0.3	0.3	133829
		50	21.8	8.3	1.9	60.1	2.2	2.8	0.4	0.2	0.2	88617
		60	12.5	6.9	1.1	73.8	1.2	1.9	0.3	0.2	0.2	26641
	2	0	27.9	10.2	2.7	49.7	3.3	3.3	0.7	0.4	0.4	160000
		10	25.4	10.0	2.7	52.2	3.4	3.4	0.6	0.3	0.4	151844
		20	25.1	9.9	2.7	52.7	3.4	3.4	0.6	0.3	0.4	149862
		30	24.8	9.6	2.6	53.3	3.4	3.0	0.6	0.3	0.3	146601
		40	24.4	9.4	2.6	54.2	3.3	3.0	0.5	0.3	0.3	139531
		50	22.2	8.8	2.1	58.7	2.3	3.0	0.4	0.3	0.2	90441
		60	14.2	7.0	1.4	71.2	1.5	2.0	0.3	0.2	0.2	24801
蛍光X線分析結果			25.18	9.00	1.84	54.94	3.99	1.98	0.27	0.37	0.41	



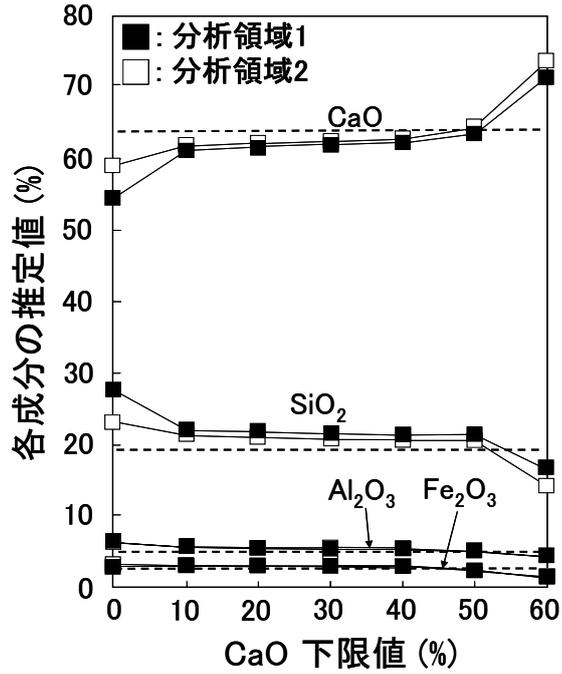
注) 点線は蛍光 X 線分析結果

図 4.11 OPC コンクリートにおける SiO<sub>2</sub> の上限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係



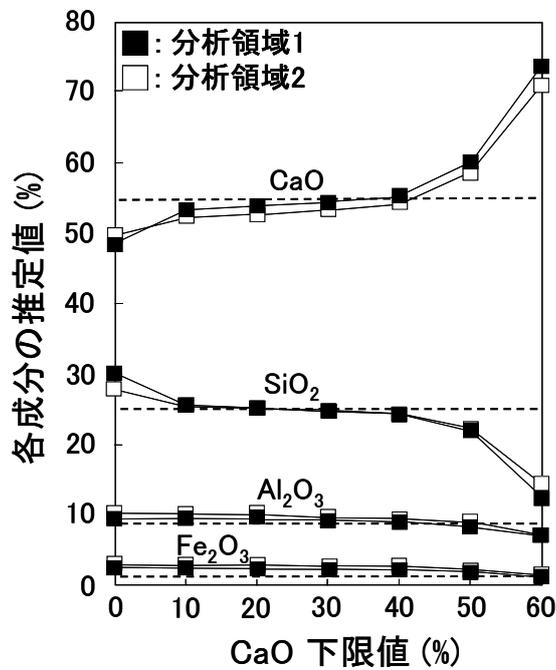
注) 点線は蛍光 X 線分析結果

図 4.12 BSC コンクリートにおける SiO<sub>2</sub> の上限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係



注) 点線は蛍光 X 線分析結果

図 4.13 OPC コンクリートにおける CaO の下限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係



注) 点線は蛍光 X 線分析結果

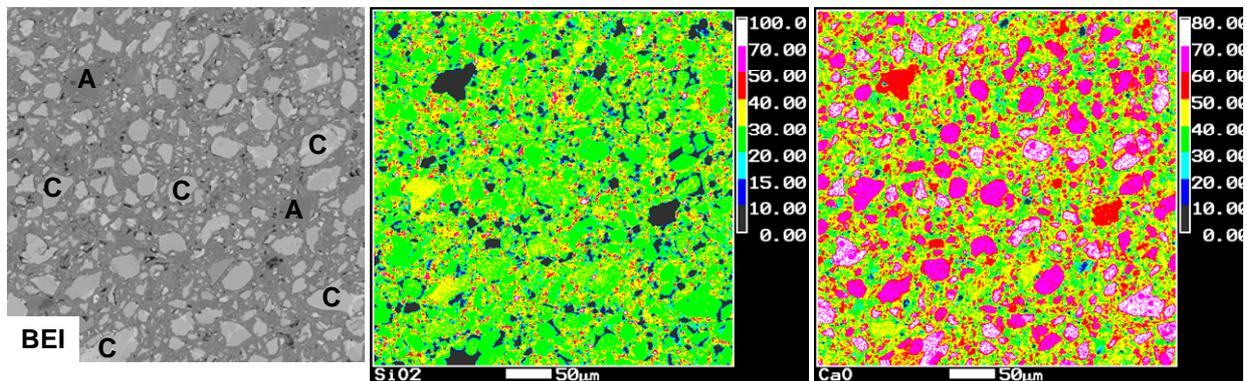
図 4.14 BSC コンクリートにおける CaO の下限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係

表 4.10 セメント組成推定のための SiO<sub>2</sub> または CaO のしきい値

セメント	しきい値	JIS モルタル (ケイ砂骨材)	コンクリート
OPC	SiO <sub>2</sub> の上限値	30~90%、望ましくは 35%	30%
	CaO の下限値	10~50%、望ましくは 40%	30~50%、望ましくは 50%
BSC	SiO <sub>2</sub> の上限値	40~90%、望ましくは 60%	40%
	CaO の下限値	10~40%、望ましくは 20%	20~40%、望ましくは 30%

#### 4. 5. 3 骨材に石灰岩が使用された場合の推定

骨材に石灰岩が使用されたコンクリートの場合、前節までに記した方法でセメントの組成を推定することは難しい。図 4.15 に石灰岩骨材を用いたコンクリートのマッピング分析結果を示す。BEI において明灰色で観察される粒子がセメント (記号 C)、暗灰色で観察される粒子が骨材 (記号 A) である。骨材の CaO 含有量は 50~60% の範囲にあり、セメントペーストは 30~50%、セメント粒子は 60~70% であるので、CaO にしきい値を設定してセメント部分と骨材を分けることは不可能である。一方、SiO<sub>2</sub> 含有量は、骨材ではごく少なく、セメント部分では 20% 以上である。このことから、前節までとは逆に、SiO<sub>2</sub> について下限値を設定し、それを下回るピクセルを骨材として除外することが適切と考えられる。



C : セメント、A : 骨材

図 4.15 骨材に石灰岩が使用されたコンクリートのマッピング分析結果

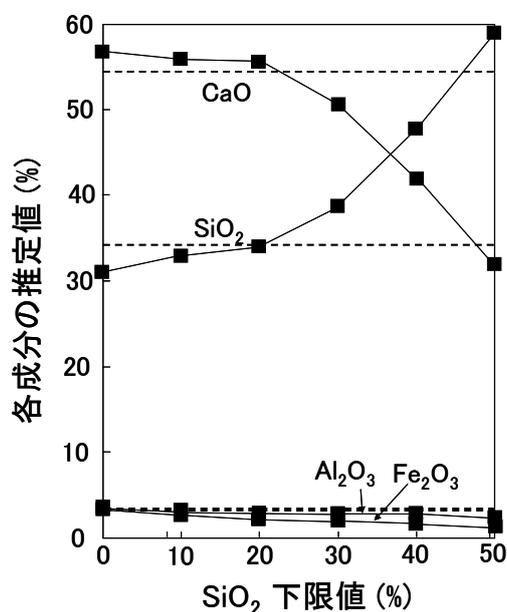
(分析範囲 : 400 μ m × 400 μ m)

表 4.11 に、SiO<sub>2</sub> の下限値を 10% 刻みで設定し、セメントの組成を推定した結果を示す。また横軸に SiO<sub>2</sub> の下限値を、縦軸に SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CaO の推定値をプロットしたものを図 4.16 に示す。SiO<sub>2</sub> の下限値を 20% とした場合に、蛍光 X 線分析による実測組成と近い推定結果を得ることがわかる。このように骨材に石灰岩が使用された場合は、SiO<sub>2</sub> の下限値により骨材のピクセルを除外し、残余のピクセルをセメント部分として、セメントの組成を推定することが適切と考えられる。

表 4.11 骨材に石灰岩が使用されたコンクリートのセメント推定組成の SiO<sub>2</sub> 下限値による変化

SiO <sub>2</sub> 下限値 (%)	推定組成 (%)									ピクセル数
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	
0	31.0	3.4	3.3	56.7	0.9	2.1	0.1	0.3	0.2	160000
10	32.9	3.0	2.6	55.8	0.8	2.1	0.1	0.4	0.1	149387
20	34.0	2.7	2.1	55.6	0.8	2.1	0.1	0.4	0.1	140830
30	38.7	2.8	1.9	50.6	0.7	2.5	0.2	0.4	0.1	88747
40	47.7	2.8	1.6	41.8	0.6	2.8	0.2	0.4	0.1	29521
50	58.9	2.3	1.2	31.9	0.5	2.6	0.2	0.4	0.1	7496
実測組成 (%)	34.3	3.3	3.4	54.4	0.8	2.0	0.1	0.3	0.2	

注) 実測組成は蛍光 X 線分析結果



注) 点線は蛍光 X 線分析結果

図 4.16 骨材に石灰岩が使用されたコンクリートの SiO<sub>2</sub> 下限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係

#### 4. 5. 4 化学的変質が推定組成におよぼす影響の確認

長期間を経た実構造物のコンクリートの場合、炭酸化などの化学的変質が進行している可能性に常に留意する必要がある。化学的変質はセメント組成の推定に影響すると思われる。これを考慮し本節では、実構造物の表面部から採取した一辺が 40mm の板状試料を用い、その中の複数のポイントについて、前節と同様に EPMA マッピング分析によるセメントの化学組成推定を実施した。分析ポイントは、**図 4.17** に示すように、板状試料内の 9 個とした。

図 4.18 に 9 個のポイントにおけるマッピング分析結果として、CaO と SiO<sub>2</sub> のモル濃度比（以下 CaO/SiO<sub>2</sub> モル比）の分布を示す。ポイント①および③には、白色で表示される CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が 3.5 を超える領域が多く存在することが分かる。他のポイントでは、セメントペースト部分の大半は黄緑色（1.5～2.0）で表される。セメント水和物の主体であるカルシウムシリケート水和物（C-S-H）の CaO/SiO<sub>2</sub> モル比は 1.4～1.7 程度であるので、これらの領域では C-S-H が主として存在すると判断される。これに対し①、③に多く見られる白色領域では、水酸化カルシウ

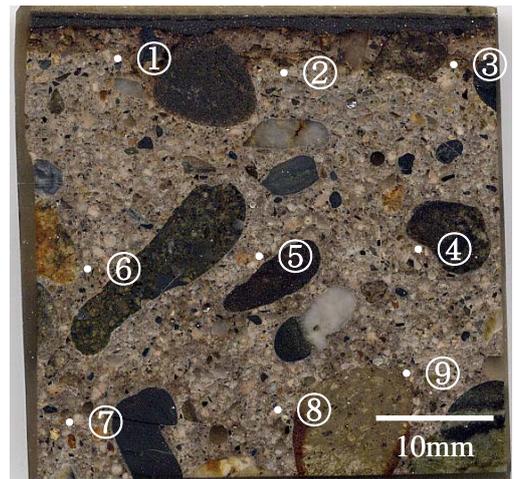


図 4.17 マッピング分析を実施したポイント

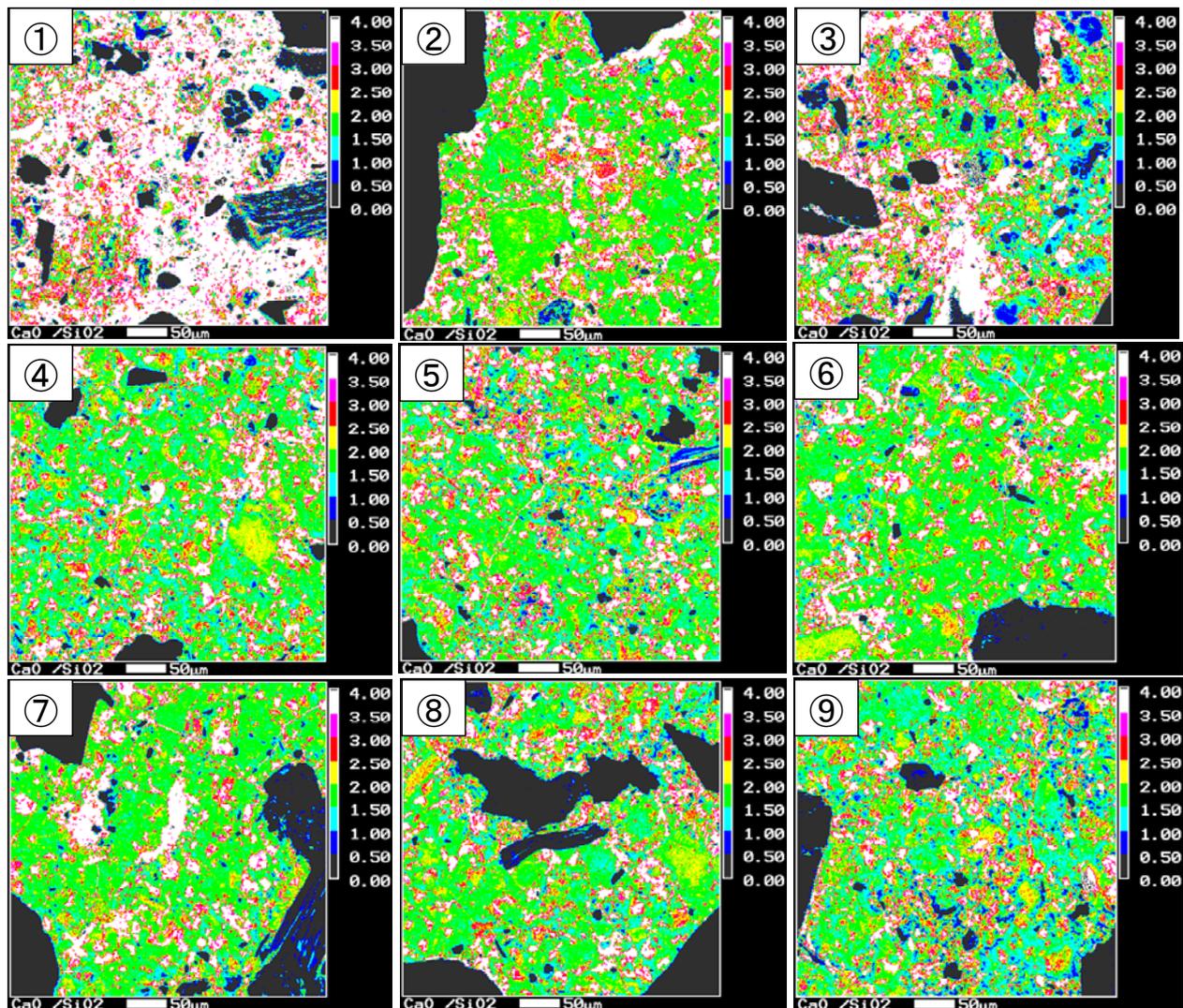


図 4.18 9 個のポイントにおけるマッピング分析結果  
(CaO/SiO<sub>2</sub> モル比の分布、分析範囲：400 μ m × 400 μ m)

ムや炭酸カルシウムなど、C-S-H よりも CaO/SiO<sub>2</sub> モル比の高い物質が卓越するものと思われる。これらの分析ポイントがコンクリート表面に近く、**図 4.17** においてもこれらを含む領域が内部とは異なる色調を呈することから、①と③では炭酸化が進んでいるものと判断される。

9 個のポイントにおける推定結果を**表 4.12** に、またそのうち SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CaO の推定値をプロットしたものを**図 4.19** に示す。推定は、CaO の下限値を 30% として、これを下回るピクセルを骨材として除外し、残余のピクセルをセメント部分とみなすことにより実施した。炭酸化の進行が確認されたポイント①、③の推定結果は他のポイントと比べ、CaO が高く SiO<sub>2</sub> が低いものであった。このように炭酸化が進んだ部位では、そこに卓越する炭酸カルシウムにより、CaO は高く、他の成分は低く推定されるものと判断される。また①、③ほどではないが、ポイント②の結果にも同様の特徴が認められた。ポイント②もまた、他のポイントより炭酸化が進んでいるものと思われる。

一方、ポイント⑨では、他と比べ CaO の推定値がやや低い。この板状試料は第 6 章でも分析を行っており、40mm×40mm の領域の元素マッピング結果が**図 6.14** に示されている。その CaO 濃度分布図によると、ポイント⑨を含み、周囲より CaO 濃度が低い領域があることが確認できる。この領域では、セメント分の溶出などが生じているものと思われ、推定結果はそれを反映しているものと考えられる。

ポイント④から⑧の推定組成は、CaO に 2% 程度の幅はあるものの、おおむね一定であった。

以上の結果から、炭酸化やセメント分の溶出などの変質は推定組成に影響するので、そのような部分は分析ポイントとしては避けるべきであることが明らかである。可能であるならば、本節のように、あらかじめ広域のマッピング分析を行い、CaO 濃度分布などを求め、それをもとに変質の及んでいない領域を分析ポイントに選定するのが望ましい。

**表 4.12 9 個のポイントにおけるセメントの化学組成推定結果 (%)**

(CaO 下限値を 30% として推定)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ピクセル数
①	17.1	5.4	2.8	69.3	1.5	0.5	0.4	0.8	0.2	135974
②	26.2	9.4	3.4	56.5	0.8	1.0	0.2	0.1	0.3	127316
③	23.9	8.4	3.1	58.7	1.2	1.3	0.5	0.7	0.2	134044
④	28.2	10.2	3.0	54.2	0.9	0.9	0.2	0.2	0.2	152509
⑤	28.0	9.6	3.1	54.3	0.9	1.4	0.2	0.2	0.2	151470
⑥	28.5	8.5	3.1	55.2	1.0	1.2	0.2	0.1	0.2	145929
⑦	27.9	8.0	3.0	56.4	0.9	1.2	0.2	0.2	0.3	125601
⑧	28.3	8.9	2.9	55.3	0.8	0.9	0.3	0.2	0.2	126542
⑨	29.7	9.4	3.2	52.8	1.0	1.1	0.3	0.3	0.2	145772

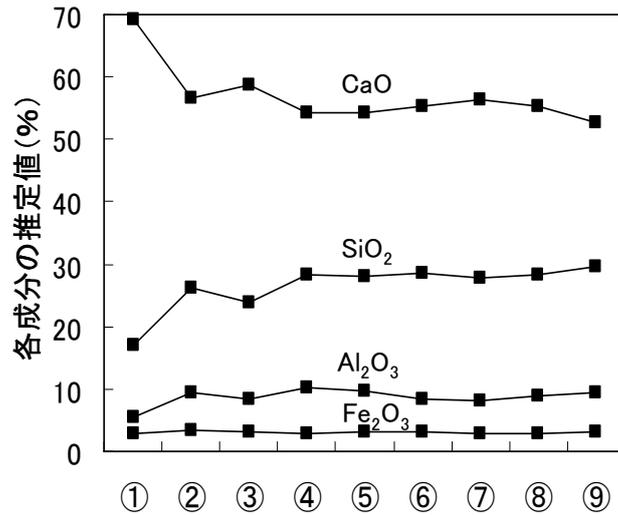
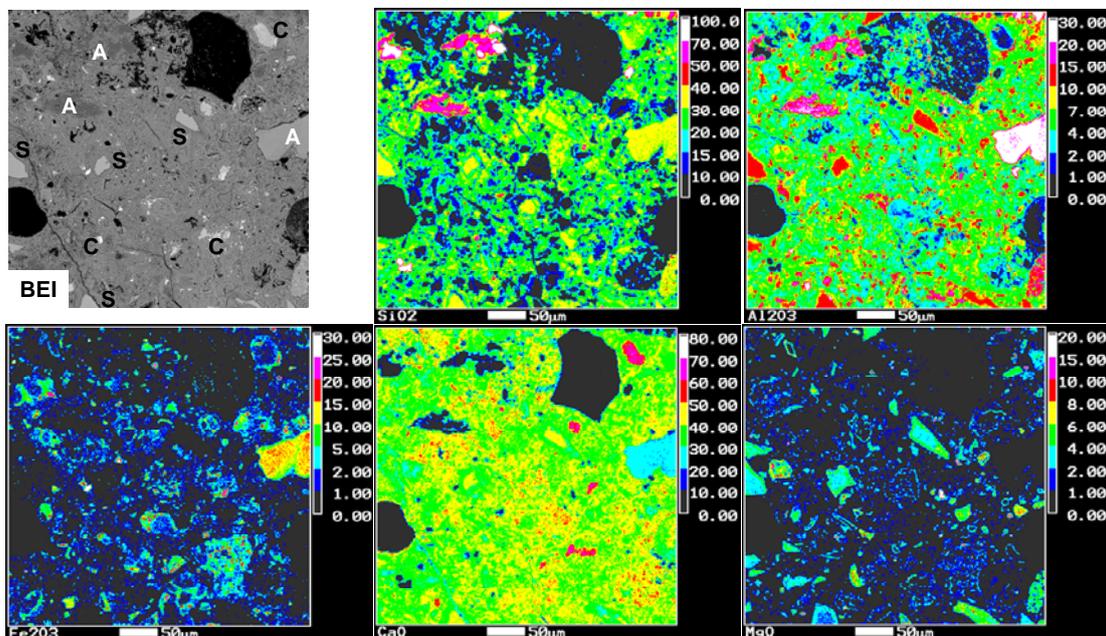


図 4.19 9 個のポイントにおける SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CaO の推定値

#### 4. 6 昭和 10 年代に建造された構造物のコンクリートへの適用

本研究で確立した方法に基づき、昭和 10 年代に建造された実構造物から採取したコンクリートのセメントの化学組成を推定した。マッピング分析結果を図 4.20 に示す。骨材の化学組成に着目すると、SiO<sub>2</sub>は 30~40%（黄色で表示）や 50~70%（桃色で表示）であり、また一部には 70%を超える部分（白色で表示）も認められ、また Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も 15~30%（桃色、白色で表示）である。これらは石灰岩で



C : セメント、A : 骨材、S : 高炉スラグ

図 4.20 昭和 10 年代に建造された構造物のコンクリートのマッピング分析結果

(分析範囲 : 400 μ m × 400 μ m)

はないことが明らかであるので、CaO の下限値を設定し、骨材を除外することとした。CaO 下限値を 10%刻みに設定して推定組成を求めた結果、表 4.13 および図 4.21 に示すように、高炉セメントに近い組成と考えられたため、表 4.10 にしたがって CaO 下限値を 30%とした場合の推定組成を選択し、表 4.14 に示した。現代でいうところの高炉 B 種セメントにきわめて近い組成であった。高炉スラグは、図 4.20 の BEI において角ばった形状を呈し、またマッピング画像では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や MgO 濃度が比較的高い粒子として、その存在を確認できる。

表 4.13 昭和 10 年代に建造された構造物のコンクリートのセメント推定組成の CaO 下限値による変化

CaO下限値 (%)	推定組成 (%)									ピクセル数
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	
0	26.7	9.4	2.2	51.1	1.3	4.6	0.5	0.9	0.3	159985
10	25.6	8.6	2.2	54.1	1.3	4.1	0.3	0.4	0.3	150496
20	25.5	8.3	2.1	55.0	1.4	3.9	0.3	0.2	0.3	147330
30	25.2	7.9	1.9	56.0	1.4	4.0	0.3	0.2	0.3	142652
40	24.9	7.7	1.9	56.5	1.3	4.0	0.3	0.1	0.3	138763
50	20.8	7.5	1.8	61.8	0.9	3.7	0.2	0.1	0.2	91091
60	12.9	6.9	1.2	72.4	0.6	2.5	0.2	0.1	0.2	38100

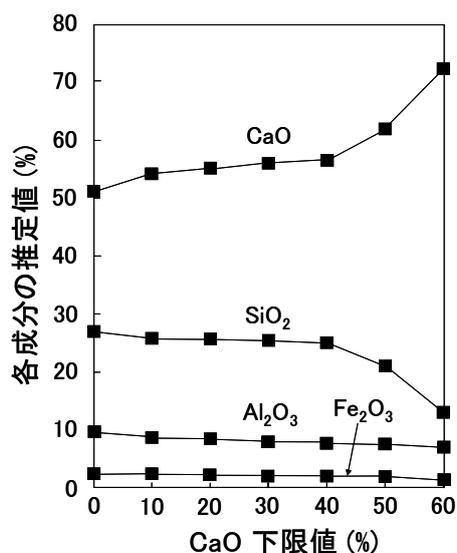


図 4.21 昭和 10 年代に建造された構造物のコンクリートの CaO 下限値と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の推定値の関係

表 4.14 昭和 10 年代に建造された構造物のコンクリートのセメントの推定化学組成 (%) (CaO 下限値を 30%として推定)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
25.2	7.9	1.9	56.0	1.4	4.0	0.3	0.2	0.3

#### 4. 7 塩酸溶解分析法による推定結果のクロスチェック

4. 2に記したように、硬化体で使用されたセメントの化学組成の推定は、これまでは塩酸溶解分析法により行われていた。それ以外に適切な方法がなかったため、得られた推定結果を信じるしかなく、その妥当性を検証することは不可能であった。本節では、明治から昭和初期に建造された七つの構造物から採取したセメント硬化体について、EPMA マッピング分析と塩酸溶解分析の両方によるセメントの組成推定を実施し、二つの結果を比較することとした。EPMA マッピング分析による推定の方法は、前節までに記述した通りである。塩酸溶解分析は以下のように実施した。すなわち、硬化体を微粉碎し、その約 1g をセメント協会 “コンクリート専門委員会報告 F-18：硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告”<sup>8)</sup>に従い塩酸 (1+100) に添加し、溶解した 6 種類の元素の定量を行った。定量は、Ca は EDTA 滴定法、S は硫酸バリウムによる重量法、その他の元素 (Si、Al、Fe、Mg) は ICP 発光分光分析法で実施した。定量結果から、硬化体における各元素の酸化物形態での質量百分率を算出し、さらにその合計が 96%になるように換算したものを、セメントの推定組成とした。二つの方法による推定結果を表 4.15 に、またそのうち SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO について、二つの方法による推定値の相関を図 4.22 に示す。

表 4.15 明治～昭和初期の構造物のセメント硬化体の EPMA マッピング分析法  
および塩酸溶解分析法によるセメントの推定組成 (%)

No.	構造物の竣工年	方法	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
①	1880 年 (明治 13 年)	EPMA	28.9	7.4	3.0	55.0	1.2	0.9
		塩酸溶解	25.2	10.0	3.6	53.3	2.6	1.3
②	1892 年 (明治 25 年)	EPMA	28.7	6.8	3.2	55.9	0.9	0.8
		塩酸溶解	22.7	9.9	5.4	55.3	1.8	0.9
③	1930 年 (昭和 5 年)	EPMA	30.8	6.6	2.2	54.0	0.9	2.1
		塩酸溶解	29.5	10.9	6.1	44.6	2.6	2.3
④	1930 年代後半 (昭和 10 年代前半)	EPMA	27.0	6.0	2.8	57.3	1.8	1.2
		塩酸溶解	28.0	10.7	5.4	48.3	2.6	1.0
⑤	1934 年 (昭和 9 年)	EPMA	28.6	6.0	2.1	57.1	1.2	1.2
		塩酸溶解	28.1	11.2	6.4	46.9	2.2	1.2
⑥	1934 年 (昭和 9 年)	EPMA	25.4	6.4	2.2	59.0	1.6	1.4
		塩酸溶解	18.3	13.9	8.2	52.0	2.8	0.9
⑦	1940 年 (昭和 15 年)	EPMA	29.1	8.7	3.2	53.5	0.9	0.8
		塩酸溶解	22.0	9.7	3.9	58.4	1.1	0.9

図 4.22 より、いずれの元素も塩酸溶解分析法の推定値の方が幅が広いこと、また塩酸溶解分析法の推定値は EPMA 法と比べ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が高く  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO}$  が低い傾向があることがわかる。塩酸溶解法では、推定の誤差を助長する要因として、骨材やセメント水和物の化学的な変質が考えられ、長期間を経た硬化体では、特にその影響が懸念される。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が高値であるのは、骨材が変質し塩酸に溶解しやすくなったことが、 $\text{SiO}_2$  が低値であるのは、炭酸化により C-S-H の  $\text{SiO}_2$  が塩酸に溶解しにくくなったことが原因ではないかと考えられる。 $\text{CaO}$  が低値であるのは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が高値のため相対的に低くなったのではないかとと思われる。ただし以上の考察は、実験による十分な検証に基づくものではなく、さらに詳細な検討が必要であると考えられる。

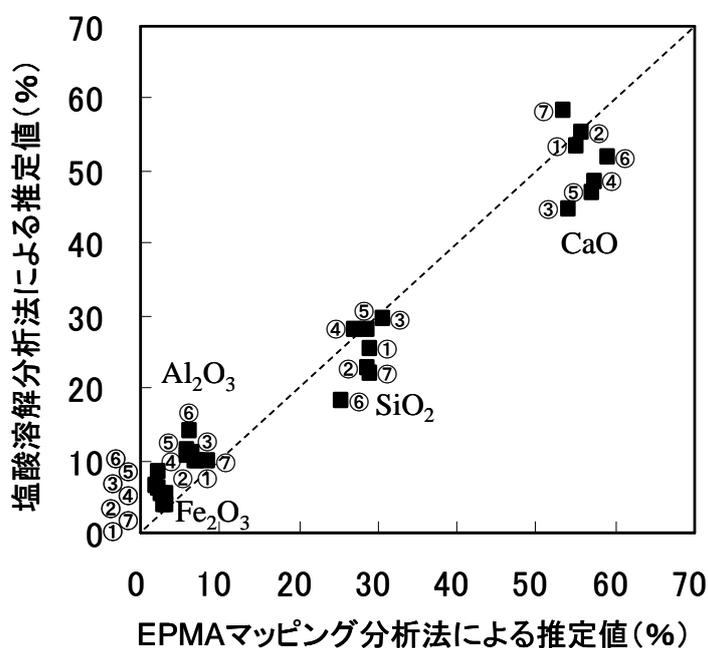


図 4.22 EPMA マッピング分析法と塩酸溶解分析法による推定値 ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ ) の相関

なお、ここで比較した値はいずれも推定値であり、実測されたセメントの化学組成ではない。これを考慮し、化学組成の明らかなセメントを使用したコンクリートについても塩酸溶解分析法による推定を行い、実測組成と比較することとした。コンクリートは 4. 5 で使用した OPC コンクリートと BSC コンクリートとし、セメントの化学組成は蛍光 X 線分析により求めた。実測組成と推定結果を表 4.16 に、また  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  の相関を図 4.23 に示す。2 点のみのデータではあるが、この場合も同様に、塩酸溶解分析法では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は高く、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO}$  は低い傾向が見られた。

以上のことを考慮すると、塩酸溶解分析法による推定の精度には、さらに検討を加える必要があり、硬化体中のセメントの組成を推定するには、本研究で確立した EPMA マッピング分析による方法が適するものと考えられる。

表 4.16 蛍光 X 線分析法によるセメントの実測組成と塩酸溶解分析法による推定組成 (%)

	方法	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
OPC コンクリート	蛍光 X 線	19.33	5.11	2.85	63.94	2.38	2.10
	塩酸溶解	19.0	10.0	8.5	53.0	4.2	1.2
BSC コンクリート	蛍光 X 線	25.18	9.00	1.84	54.94	3.99	1.98
	塩酸溶解	21.6	12.5	8.3	47.2	5.1	1.3

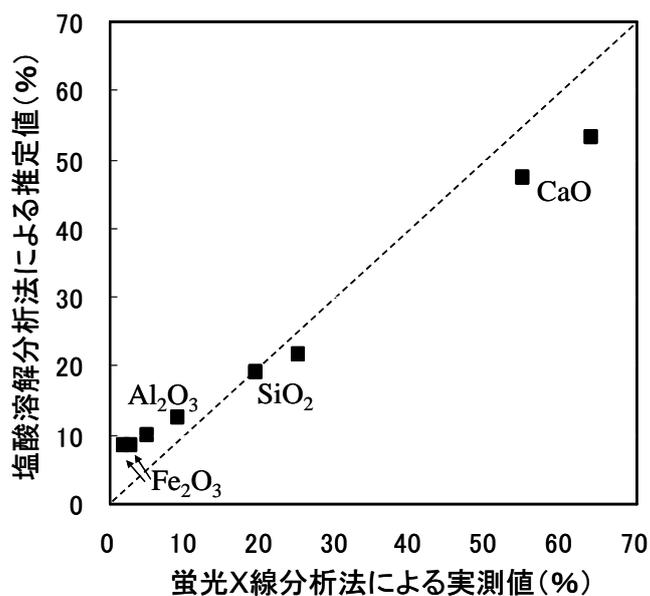


図 4.23 蛍光 X 線分析法による実測値と塩酸溶解分析法による推定値 (SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO) の相関

#### 4. 8 第4章のまとめ

モルタルやコンクリートの硬化体を分析し、そこに用いられたセメントの化学組成を推定するための新たな手法として、EPMA マッピング分析による方法を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 普通セメントおよび高炉 B 種セメントを用いたモルタル(骨材にケイ砂を使用)およびコンクリートによる実験の結果、マッピング分析の際のピクセルを可能な限り小さくし、ピクセルの数は数万～十数万点と多くし、さらには骨材に相当するピクセルをできるだけ除外して、各ピクセルについて得られる推定組成を平均することにより、実測値にきわめて近い推定組成を得ることができた。
- (2) 骨材に相当するピクセルの除外には、骨材とセメントペーストで含有量に明白な差異のある元素についてしきい値を設定し、それに基づいて骨材のピクセルを選別することが有効であった。具体的には  $\text{SiO}_2$  について上限値を、または  $\text{CaO}$  について下限値を設定し、それらを逸脱するピクセルを除外することで、セメントの組成推定への骨材の影響をほとんど排除できた。
- (3) 本研究で用いたモルタルおよびコンクリートについては、推定のために適切な  $\text{SiO}_2$  の上限値は、OPC モルタルは 35%、BSC モルタルは 60%、OPC コンクリートは 30%、BSC コンクリートは 40% であった。
- (4) 同じく、推定のために適切な  $\text{CaO}$  の下限値は、OPC モルタルは 40%、BSC モルタルは 20%、OPC コンクリートは 50%、BSC コンクリートは 30% であった。
- (5) 骨材に石灰岩が使用されたコンクリートの場合は、 $\text{SiO}_2$  に下限値を設定し、それを下回るピクセルを除外することで、セメントの組成を推定できた。
- (6) 炭酸化など化学的変質が生じた部分では、精度の良い推定はできないこと、あらかじめ数 cm 角程度の広域のマッピング分析を行い、 $\text{CaO}$  濃度分布などを求め、それをもとに化学的変質が大きく進んでいない領域を分析ポイントに選定するのが望ましいことを明らかにした。
- (7) 昭和 10 年代に建造された構造物のコンクリートについてセメントの化学組成を推定し、現代でいうところの高炉 B 種セメントであることを明らかにした。
- (8) 塩酸溶解分析法による推定結果を EPMA マッピング分析による推定結果と比較したところ、塩酸溶解分析法では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は高く、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO}$  は低い傾向が見られた。塩酸溶解分析法による推定の精度には、さらに検討を加える必要があり、硬化体中のセメントの組成推定法としては、EPMA マッピング分析法の方が適するものと判断された。

#### 【参考文献】

- 1) 沢木大介：化学分析手法によるセメント・コンクリートの品質トラブルの解明，セメント・コンクリート，No.747，pp.38-43，2009
- 2) 小野田セメント株式会社：小野田セメント製造株式会社 創業五十年史，1931

- 3) 台信富寿：明治・大正期におけるセメント製造技術の変遷　－小野田セメント製造株式會社を例として－，山口大学博士学位論文，2007.9
- 4) 沢木大介，後藤光亀：野蒜築港市街地跡の遺構から得られたセメント硬化物の化学的評価　－構成部材の化学分析に基づく近代土木遺産の考古学的解析－，土木学会論文集 D，Vol.65，No.3，pp.229-243，2009
- 5) 高木亮一，吉本稔：コンクリート用石灰石骨材の動向とその特徴，*Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*，Vol.16，pp.191-197，2009
- 6) 横山滋，丸田俊久：硬化コンクリートの配合推定方法，*Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan (Muki-Materiaru)*，Vol.2，No.254，pp.55-64，1995
- 7) 沢木大介，坂井悦郎：微粉末化した岩石類のポゾラン反応性と硬化モルタルの組織および物理性状への影響，セメント・コンクリート論文集，No.62，pp.89-94，2008
- 8) セメント協会・コンクリート専門委員会：硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告，1967

## 第5章 長期間経過した硬化モルタル中のセメントのキャラクタリゼーション

### 5.1 はじめに

結合材や骨材のキャラクターは、コンクリートの長期耐久性を考察する上で、非常に重要な情報である。本章では、第2章および第4章に記した基本的手順と新たに確立した方法を駆使し、実構造物から採取したごく少量の部材の化学分析により、使用された材料のキャラクターを詳細に解明することを試みた。明治初期に宮城県に計画された野蒜築港の遺構から採取された、我が国では最古の部類に属するセメントと思われる硬化体を分析し、そこに含まれる未水和セメントの化学組成、粒子の大きさ、水硬性鉱物の種類、量、存在状態などのキャラクターを明らかにした。土木学会の選奨土木遺産にも認定された野蒜築港建設の遺構群は、日本の近代化推進の証であり、そこから得られる材料の化学的解析は、土木・建築遺産の考古学的研究のツールとしての可能性をも秘めるものと考えられる。

### 5.2 野蒜築港の概要と明治初期の日本のセメントの事情

#### 5.2.1 野蒜築港の概要

野蒜港<sup>1,2)</sup>は明治初期、宮城県を流れる鳴瀬川河口の野蒜地区（現在の東松島市・浜市）に、明治政府の直轄下で建設が進められた。殖産興業の一環として、東北地方の交通網整備が急務となり、内務卿・大久保利通により、仙台湾内にある当地区に港湾建設が決定された。この港湾を要とし、運河や河川および道路を介して、仙台や岩手、山形、福島、秋田など東北各県を結ぶ交通網構想が掲げられた。オランダから招聘した土木技術者ファン・ドールンの指揮下、港湾の第一期工事が1878年（明治11年）7月に着工された。1882年（明治15年）10月、突堤完成により開港式が行なわれた。しかし、設計や施工技術上の問題点、さらに1884年（明治17年）9月の大型台風による突堤破壊が直接的な引き金となり、翌年、明治政府は港の建設を断念し、「野蒜港」は幻の港となった。

港の建設当時、鳴瀬川の河口にある湿地帯を埋め立て、新たな市街地を造成する計画があった<sup>1,2)</sup>。現在、市街地化計画跡である浜市地区には、当時を物語るいくつかの遺構が残存する<sup>1,2)</sup>。現代の下水道に相当する「悪水吐暗渠」跡からは、土管の接合部にセメント硬化体と思われる材料が発見された（**図 5.1**）<sup>1,2,3)</sup>。内港部の土砂堆積を抑制するため開削された新鳴瀬川に架けられた上の橋のレンガ製橋脚には、目地材としてセメント硬化体と思われる材料が使用されていた（**図 5.2**）。東北初の測候所として、1881年（明治14年）に建造された野蒜測候所跡には、レンガ製の門柱といわれる遺構（**図 5.3**）が残存し、その目地材にもセメント様の材料が使用されていた。これらが当時のセメントの硬化体であるなら、日本では最古の部類に属するものであり、実証的試料としてきわめて価値が高い。本章ではそれぞれを「悪水吐暗渠」、「上の橋」、「測候所跡」として、キャラクタリゼーションを実施した。



図 5.1 悪水吐暗渠跡とそこに使用された近代土管接合部のセメント様硬化体<sup>1,2,3)</sup>



図 5.2 上の橋のレンガ製橋脚



図 5.3 測候所跡のレンガ門柱

## 5. 2. 2 明治初期の日本のセメントの事情

### (1) セメント産業の勃興

日本におけるセメントの使用は、徳川幕府末期に始まったとされる<sup>4,5)</sup>。当初、セメントは欧州からの輸入品であった。それが極めて高価であったこと、加えて官庁、大学、鉄道など大型の建設工事が明治に入り急速に増加したことにより、セメントの自国生産の必要性が高まった<sup>6)</sup>。1872年（明治5年）7月、東京・深川に建設された官営セメント工場で、セメント製造の研究が開始され、1875年（明治8年）5月19日、宇都宮三郎の指導下、初めて試験的製造に成功した<sup>7)</sup>。1881年（明治14年）には、最初の民間セメント会社が設立され、1883年（明治16年）、山口県・西須恵村宇小野田（現在の山陽小野田市）で製造が始められた<sup>8)</sup>。明治初期のセメント輸入量と国内生産量を図5.4に示す<sup>8)</sup>。国内需要の増加は当初、輸入により補われていたが、1877年（明治10年）以降、国産品の供給が始まった。野蒜港の着工は、まさにその頃であった。

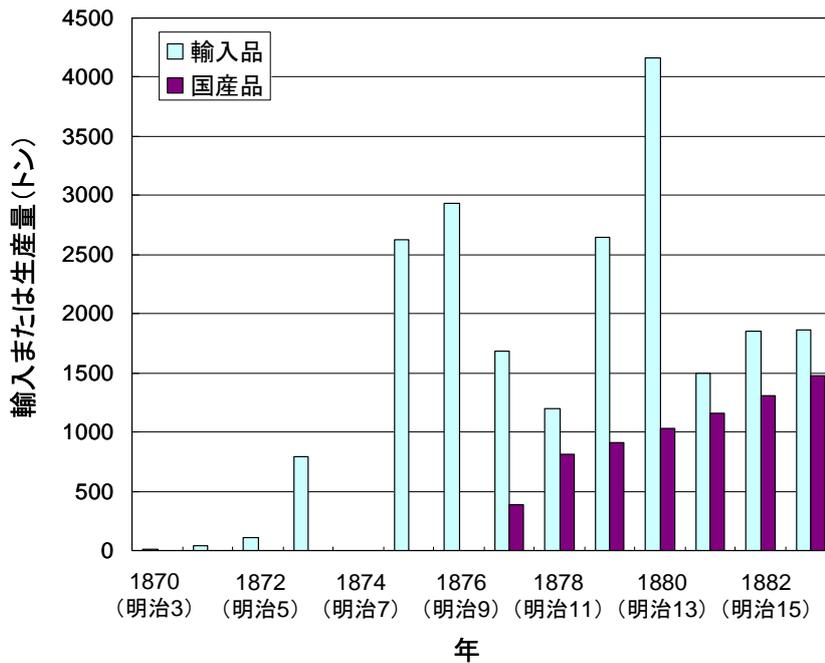


図 5.4 明治初期のセメントの輸入量と国内生産量<sup>8)</sup>

## (2) 国産セメントの性状

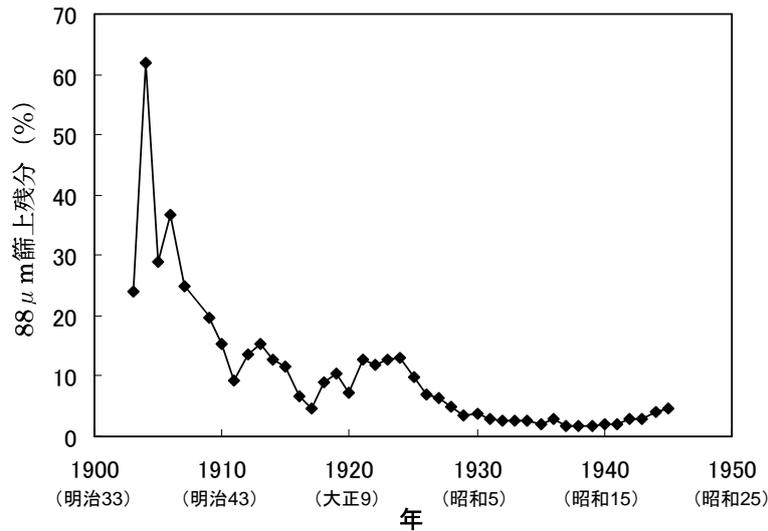
国内製造が始められた明治初期から大正、昭和にかけて、セメントの性状は大きく変化した。その背景には、製造様式の進化、品質向上意識の高まり、それらを反映した原料事情の変化などがあつた。セメントの品質と密接な関係のある粒度と化学組成について、時代による変遷を記す。

### ① 粒度

図 5.5 に、日本のセメント中の粗い粒子の含有量の時代変化<sup>9)</sup>を示す。縦軸は、網目の大きさ  $88\mu\text{m}$  の篩を通過せず、篩上に残る粒群の含有量 ( $88\mu\text{m}$  篩上残分) である。明治期のセメントの粗粒分は多く、中には  $88\mu\text{m}$  篩上残分値が 60%を超えるものもあつた。時代とともに粗粒分が減少したことが、図 5.5 より明らかである。

この理由の一つに、クリンカーの粉砕方法の発達があるものと考えられる。明治初期、クリンカーの粉砕は、フレッドミルという石臼のような設備で行われており、多分に原始的であつた。やがて稼動効率が良く、生産能力の高いチューブミルに代わり、また分級機なども導入され、粉砕能力は著しく向上した<sup>10)</sup>。

また、今日に残るセメントの粒度に関する記録は、図 5.5 に示す東京工試の試験結果<sup>9)</sup>や製造工場に残る記録<sup>10)</sup>のいずれもが、明治中期以降のものである。粒度がセメントの品質と密接に関係するという、今日では常識ともいえる認識が、明治初期には希薄であつたものと思われ、これもまた、粗粒分が多かつたことの要因の一つと推察される。



注 1) 通産省工業技術院東京工業試験所による依頼セメント試料の試験結果

注 2) 縦軸は網目の大きさ  $88\mu\text{m}$  の篩を通過せず、篩上に残る粒群の含有量

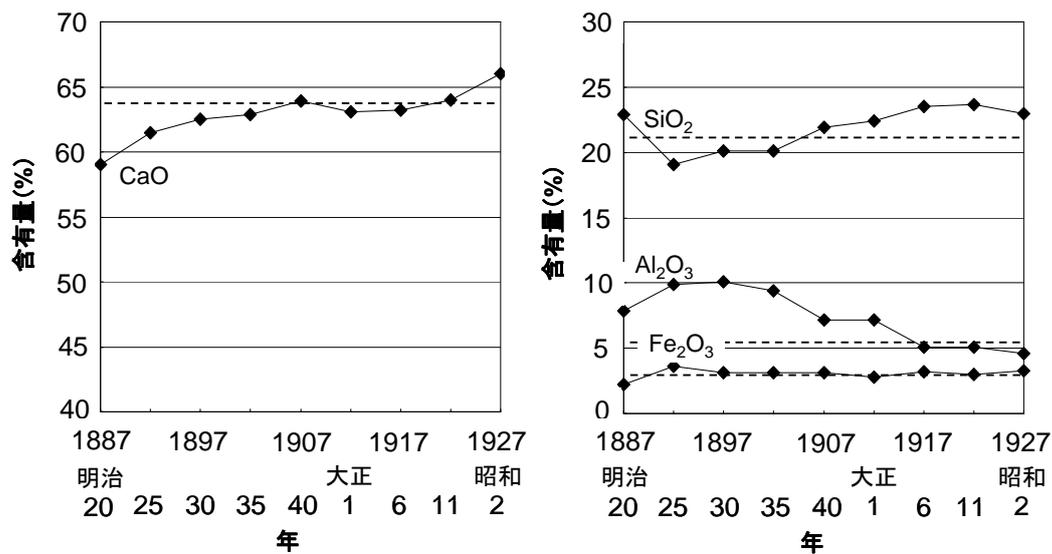
図 5.5 普通セメント中の粗粒分含有量 ( $88\mu\text{m}$  篩上残分) の推移<sup>9)</sup>

## ② 化学組成

粒度と同様に、セメントの化学組成もまた、時代とともに大きく変化した。1887年（明治20年）から1927年（昭和2年）まで5年毎の、小野田セメント社の普通セメントの化学組成の推移<sup>10,11)</sup>を図5.6に示す。点線は、現代の普通セメントの標準的な数値を示す。明治期のセメントは、現代のものとは比べ、CaOは少なく $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多い組成であった。年代とともにCaOは増加、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は減少し、昭和初期に現代のセメントに近い組成となった。明治期のセメントが、現代のものより低CaO、高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ であったことには、以下のような事情がある。

今日のセメント製造には、石灰岩やケイ石、粘土などが原料として使用されている。それらは品位や組成に基づき、厳密に選定されている。しかし明治初期のセメントは、石灰と、工場付近の川底から得られる泥土のみで作られていた。交通網が今日より未発達であった当時においては、工場付近で産出し、定常的に入手できることが、原料に求められる重要な要件であったものと考えられる。川底泥土の主成分は粘土類であり、 $\text{SiO}_2$ に対する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比率が、セメントに比べて高い組成であった<sup>10,11)</sup>。その結果、当時のセメントは高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ であったものと考えられる。

当時のセメントの製造は、徳利窯<sup>12,13)</sup>と通称される堅窯で行なわれていた<sup>8)</sup>。このことも、セメントの組成と関係する。徳利窯の外観と、セメント焼成のしくみを図5.7<sup>8)</sup>に示す。徳利窯では、石灰と泥土を所定の割合で混合して調製したセメント原料を、角製と呼ばれる角型のケーキに成型し、乾燥して自立できる程度の強度を持たせた後、窯内部に燃料の石炭と交互に積み重ねて焼成した<sup>8)</sup>。この方式では、



注 1) 小野田セメント社の品質試験データ

注 2) 5年間の平均値。例えば 1887 年の値は 1887～1891 年の平均値を示す

注 3) 点線は現代の普通セメントの標準的な数値

図 5.6 明治以降の普通セメント組成の変化（点線は現代の組成）<sup>10,11)</sup>

積み重ね工程での角製の崩壊により製造効率が低下することのないよう、壊れにくい角製を作ることが重視された<sup>10,11)</sup>。そのためには、石灰との密着が優れる粘土を用いることが望まれ<sup>10,11)</sup>、それらは一般に高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質であった。

以上のように、当時は製造の効率が最も優先されていた。その背景には、粒度と同様に、化学組成がセメントの品質と密接に関係することが、まだ十分に認識されていなかったという事情があったものと思われる。

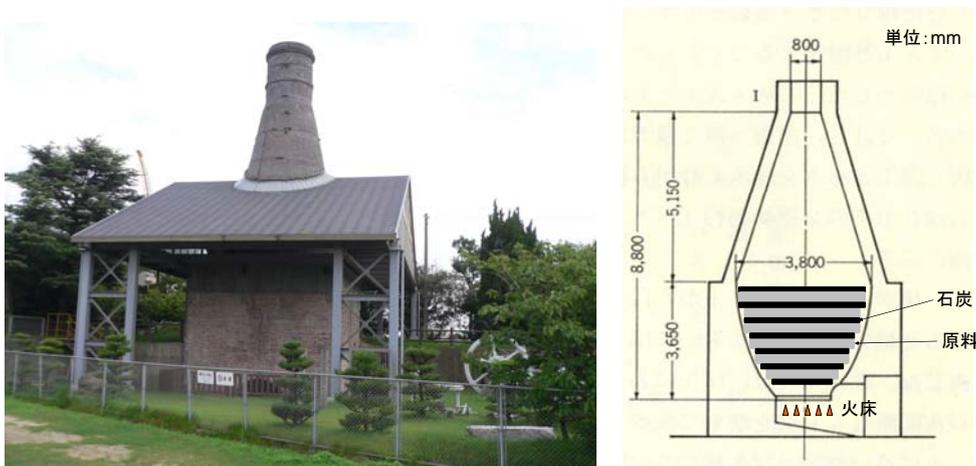


図 5.7 重要文化財に指定された徳利窯（山口県山陽小野田市）の外観と焼成の模式図<sup>8)</sup>

焼成方式は変遷し、1903年（明治36年）には現代のロータリーキルンの原型である回転窯へと進展し、徳利窯は使用されなくなった<sup>10)</sup>。これにともない、角製製造に関する粘土選定の制限、すなわち高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 質の粘土使用は必須ではなくなり、セメントの $\text{Al}_2\text{O}_3$ は減少した<sup>10,11)</sup>。また、品質向上への意識が高まるにともない、セメントの強度発現性状にとって $\text{CaO}$ が重要であることが認識されるようになった。その結果、石灰の混合割合は増加し、セメントの $\text{CaO}$ は増加した<sup>10)</sup>。こうしてセメントの化学組成は、現代のセメントに近づいていった。

### 5. 3 野蒜築港遺構群から得られた硬化体の化学分析評価

#### 5. 3. 1 試験方法

##### (1) 蛍光 X 線法による化学組成分析

硬化体の数グラムを振動ディスクミルで微粉碎し、JIS R 5202 “ポルトランドセメントの化学分析方法” に従い強熱減量 (ig.loss) を測定し、またプレス成形したものを蛍光 X 線分析に供した。蛍光 X 線分析装置は理学電機工業の RIX3100 を使用した。測定条件は表 5.1 の通りである。

##### (2) 塩酸溶解分と不溶分の分析

硬化体の数グラムを振動ディスクミルで微粉碎し、セメント協会 “コンクリート専門委員会報告 F-18：硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験結果”<sup>14)</sup> に従い塩酸 (1+100) で分解し、不溶分の秤量及び溶解元素の定量を行った。溶解元素は、カルシウムは EDTA 滴定法、硫黄は硫酸バリウムによる重量法、その他の元素は ICP 発光分光分析法で定量した。ICP 発光分光分析装置は Varian の VISTA AX を使用した。測定条件は表 5.2 の通りである。

##### (3) 粉末 X 線回折法による構成物質の同定

硬化体を乳鉢中で軽く砕きながら、ピンセットで骨材と思われる粒をできるだけ除去し、さらに網目篩に通して微粉のみを回収した。これをメノウ乳鉢中ですりつぶし、指頭に粒状を感じなくなるくらいの微粉末として測定に供した。網目篩は、目開き  $70\mu\text{m}$  のものを用いた。ただし、試料『測候所跡』のみは、少量のため骨材粒の分離が難しく、硬化体全体を粉碎した。粉末 X 線回折装置は理学電機工業の RINT2500 を使用した。測定条件は表 5.3 の通りである。

##### (4) 電子線マイクロアナライザーによる微細領域の組織観察及び元素マッピング分析

硬化体を切断して 15mm 角程度の試料を採取し、乾燥後、エポキシ樹脂で固化した。硬化体の一面を鏡面研磨し、研磨面に炭素を蒸着し、電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて背面反射電子像 (BEI) の観察及び各種元素のマッピング分析を実施した。EPMA 装置は日本電子の JXA-8621M または JXA-8200 を使用した。観察および分析は、表 5.4 のように、セメント系材料に通常適用している条件にしたがって実施した。

なお 5. 3. 3 (2) に記すセメントの化学組成推定の方法は、第 4 章に記した通りである。

表 5.1 蛍光 X 線分析の条件

管球	Rh	分光結晶	LIF200, PET, Ge, RX25
管電圧	55kV	検出器	SC, PC
管電流	70mA	分析線	K $\alpha$

表 5.2 ICP 発光分光分析の条件

プラズマ出力	1.0kW	測定波長	Si 251.611nm
アルゴンガス 流量	キャリア 0.9 L/min		Al 396.152nm
	補助 1.5 L/min		Fe 259.940nm
	冷却 15.0 L/min		Mg 279.553nm

表 5.3 粉末 X 線回折測定条件

管球	Cu	ステップ	0.02°
管電圧	50kV	スキャン速度	5°/min
管電流	250mA		

表 5.4 EPMA による観察および分析の条件

BEI 観察	加速電圧	15kV
	試料電流	1×10 <sup>-9</sup> A
マ ッ ピ ン グ 分 析	加速電圧	15kV
	試料電流	5×10 <sup>-8</sup> A (分析領域: 800 $\mu$ m×800 $\mu$ m) 1×10 <sup>-7</sup> A (分析領域: 8mm×8mm)
	計数時間	50msec/ピクセル
	プローブ 径	1 $\mu$ m (分析領域: 800 $\mu$ m×800 $\mu$ m)
		10 $\mu$ m (分析領域: 8mm×8mm)
	ピクセル サイズ	2 $\mu$ m (分析領域: 800 $\mu$ m×800 $\mu$ m)
20 $\mu$ m (分析領域: 8mm×8mm)		

### 5. 3. 2 セメント硬化体であることの確認

野蒜築港市街地跡の遺構はいずれも、セメントが貴重品であった明治初期に築かれたものである。それらの構成部材が本当にセメント硬化体であるか否かは、外見だけでは判断できず、化学分析や観察により確認することが必要である。まず始めにそれを試みた。

(1) 化学組成分析による確認

硬化体の化学組成を求めることにより、その正体を特定することを試みた。

蛍光 X 線法による化学組成分析結果を表 5.5 に示す。三つの硬化体はいずれも SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO を多く含む。SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は土、砂、石、岩などに多く含まれ、CaO はセメントの主たる構成成分である。このことから、これら硬化体が、セメントと砂などを配合し硬化させたモルタルである可能性が示唆される。

表 5.5 蛍光 X 線法により求めた硬化体の化学組成 (%)

	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cl
悪水吐暗渠の硬化体	16.10	47.00	9.69	4.75	16.28	3.22	0.17	1.65	0.44	0.49	0.17	0.13	0.006
上の橋の硬化体	15.49	42.07	9.14	3.81	24.71	1.94	0.62	1.15	0.36	0.42	0.12	0.11	0.157
測候所跡の硬化体	20.07	37.59	8.59	4.18	20.21	4.18	1.82	1.25	0.29	0.40	0.27	0.14	0.979

塩酸溶解成分の分析により、さらに確かな確認が可能である。この方法は、塩酸に対しセメントは溶解し、骨材はほとんど溶解しないことを利用し、両者を分離するものである。溶解部分は主としてセメントからもたらされるので、その元素構成は、使用されたセメントの化学組成を反映する。塩酸溶解分析の結果を表 5.6 に示す。また、SiO<sub>2</sub>～SO<sub>3</sub> の 6 成分の合計が 96%となるよう、各成分値を換算した値を表 5.6 に併記する。硬化体がセメントを用いたものであるならば、この換算値はセメントの化学組成と近似した値となるはずである。表 5.6 に明らかなように、換算組成はセメントの化学組成と比較的近い。このことから、本試料がセメントを使用したものであることが分る。

表 5.6 硬化体の塩酸溶解分析結果および換算値

		ig.loss	不溶分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	材料の重量比 (配合) 推定値		
		(%)									水	セメント
悪水吐暗渠の硬化体	分析値	16.10	61.48	2.47	2.71	1.09	13.63	1.78	0.14	0.74	1	2.82
	換算値	—	—	10.9	11.9	4.8	60.0	7.8	0.6			
上の橋の硬化体	分析値	15.49	42.80	10.69	4.24	1.52	22.60	1.09	0.57			
	換算値	—	—	25.2	10.0	3.6	53.3	2.6	1.3			
測候所跡の硬化体	分析値	20.07	48.47	4.74	2.34	1.13	19.42	2.29	0.96			
	換算値	—	—	14.7	7.3	3.5	60.4	7.1	3.0			
セメントの組成例	明治 20 年	—	—	22.9	7.9	2.2	56.9	2.8	—			
	現代	—	—	21.1	5.2	2.8	64.2	1.5	2.0			

注) 換算値：合計が 96%となるよう SiO<sub>2</sub>～SO<sub>3</sub> の 6 成分値を換算した値

ig.loss が水に、不溶分が骨材に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SO}_3$  の 6 成分がセメントに相当するとみなして求めた水、セメント、骨材の重量比 (配合) (セメントを 1 とする) を表 5.6 に示す。上の橋、測候所と比べ悪水吐暗渠は、水と骨材の比率が高かった。三つのセメント硬化体の配合に違いがあったことを示す。構造物の強度を保持する必要のあった前二者に対し、土管接合用の後者では強度への要求は小さく、貴重品であったセメントを節約する意図があったことが推察される。

## (2) 構成物質の同定による確認

粉末 X 線回折の結果を図 5.8 に示す。また縦軸の範囲を狭め、かつ統一し、小さいピークまでも確認でき、その大きさを硬化体間で比較できるように表示したものを図 5.9 に示す。これらをもとに、各硬化体中に存在が確認された骨材鉱物以外の物質を表 5.7 に示す。図 5.8 および図 5.9 では、低角度側にエトリンガイト (図中の記号 E、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) やフリーデル氏塩 (図中の記号 Fr、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) のピークが認められた。また  $32 \sim 35^\circ$  には、ビーライト (図中の記号 B) を確認できた。これらより本試料はセメント硬化体であることが分かる。

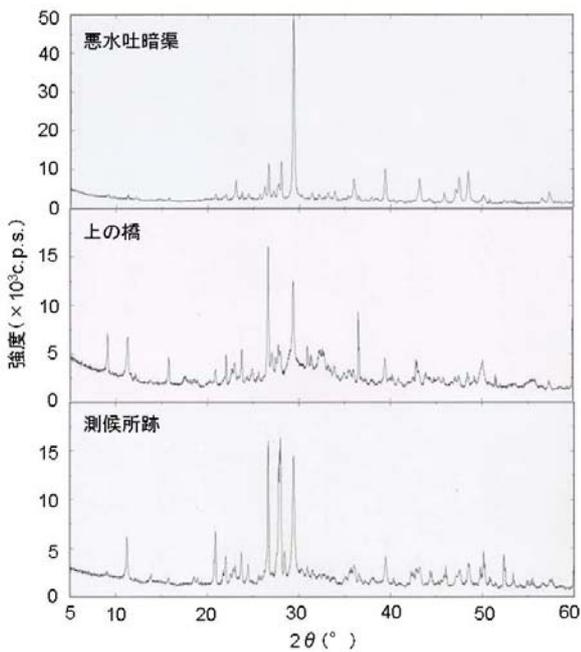
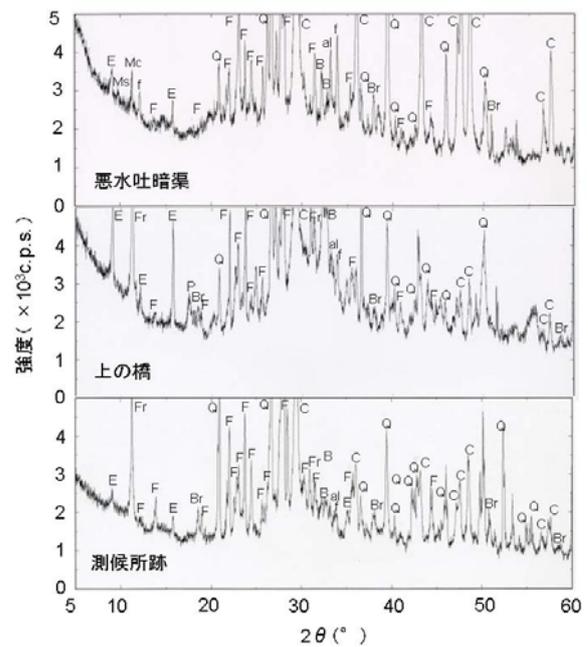


図 5.8 硬化体の粉末 X 線回折結果



B: ビーライト( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), al: カルシウムアルミネート( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), f: フェライト( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), P: ポルトランドライト( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), C: カルサイト( $\text{CaCO}_3$ ), E: エトリンガイト( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), Fr: フリーデル氏塩( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), Ms: モノサルフェート水和物( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), Mc: モノカーボネート水和物( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), Br: ブルーサイト( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), Q: 石英( $\text{SiO}_2$ ), F: 長石族(曹長石  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  など)

図 5.9 硬化体の粉末 X 線回折結果 (図 5.8 を縦軸方向に拡大して表示)

表 5.7 硬化体中に確認された結晶質物質（骨材鉱物を除く。物質を表す記号は図 5.9 と同じ）

◎◎ : >4000cps, ◎ : 2000~4000cps, ○ : 500~2000cps, △ : 500cps > (cps: Counts per second)

	セメント鉱物			水和生成物あるいはその派生物						
	B	al	f	P	C	E	Fr	Ms	Mc	Br
悪水吐暗渠の硬化体	○	△	○		◎◎	△		△	△	○
上の橋の硬化体	○	△	○	○	◎	○	◎			○
測候所跡の硬化体	△	△	△		◎◎	△	◎			○

### (3) 微細領域観察による確認

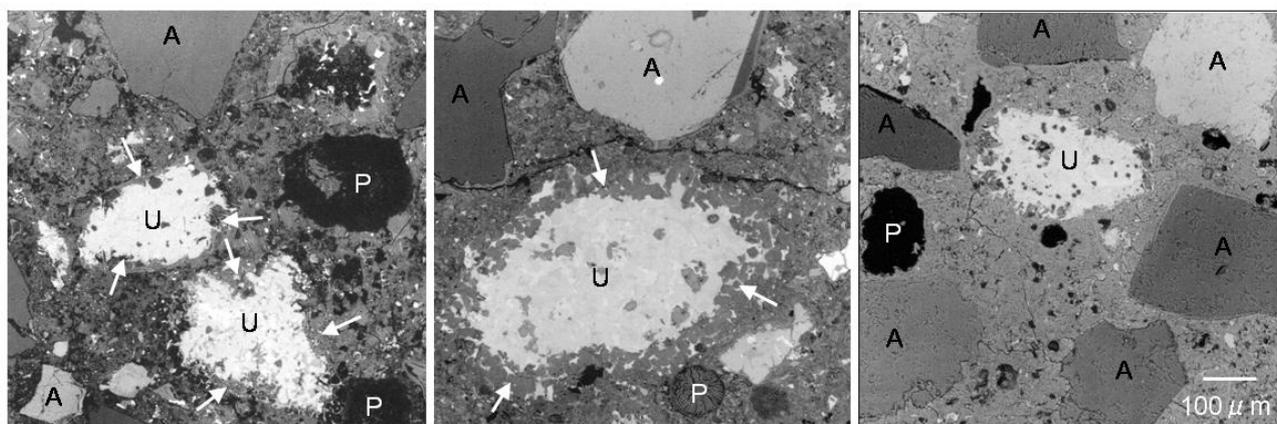
試料を切断し、平滑に研磨した面の微細な領域を、EPMA で観察、分析することにより得られる情報は、セメントか否かを判断するためのさらに有力な材料となり得る。三つの硬化体の BEI（背面反射電子像）を図 5.10 に示す。いずれも  $800\mu\text{m}\times 800\mu\text{m}$  の領域についての観察結果である。BEI は、試料が反射する電子（背面反射電子）を検出し、画像化したものである。平均原子番号の大きい（=重い元素を含む）物質は、反射電子強度が大きいため、明るく観察される。平均原子番号に起因する明暗により、組織や構成物質の相違を識別することができる。モルタルやコンクリートでは、未水和セメントや水酸化カルシウムは明るく、水和したセメントはそれより暗く観察される。骨材は母岩の種類により組成はさまざまだが、多くは未水和セメントより暗く観察される。亀裂や空隙など実体のない部分は、非常に暗く（黒く）観察される。図 5.10 において、明るい粒子状の部分（記号 U）は未水和セメント粒子、角ばった暗色の部分（記号 A）は骨材、それらの間を充填する暗い部分は水和セメント（主にカルシウムシリケート水和物）、黒い部分は空隙（記号 P）であり、そのうち球状の部分は気泡と判断される。骨材やセメント粒子を含むことから、これら硬化体はいずれもセメント硬化体（モルタル）であると断定できる。

悪水吐暗渠と上の橋の硬化体では、セメント粒子を取り囲むように、暗色の部分（矢印で指し示す）が観察される。これはセメント粒子内部の水和反応層であり、元のセメント粒子の形状や大きさは、この層も含めたものである。

悪水吐暗渠の硬化体は、他の二つと比べ空隙が多い。図 5.10 以外の複数の視野についても BEI を観察したところ、悪水吐暗渠の硬化体は総じて空隙が多く、特に骨材周囲にセメントが行き渡っていない部分が多く認められた。他の二つと比べ、骨材に対しセメントが少ないことが明らかであり、前述した、塩酸溶解分析により推定された配合と符合する結果であった。

図 5.10 と同じ領域について、元素マッピング分析を行った。セメントの主要成分である CaO と SiO<sub>2</sub> の濃度分布を求め、CaO/SiO<sub>2</sub> モル比に換算し、色分けして表示した。結果を図 5.11<sup>15)</sup>に示す。未水和セメント粒子の CaO/SiO<sub>2</sub> モル比に着目すると、悪水吐暗渠と測候所跡の硬化体は主として 2.0~2.5(赤

色で表示)、上の橋では主として $>3.0$  (白色で表示) であり、それぞれビーライト ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 及びエーライト ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) から成ることが分る。なお、測候所跡のセメントペーストにおいて、白色で表示される  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比の高い部分が見られるが、これらには、水酸化カルシウムあるいは炭酸カルシウムなど、カルシウムに富む物質が偏在しているものと思われる。



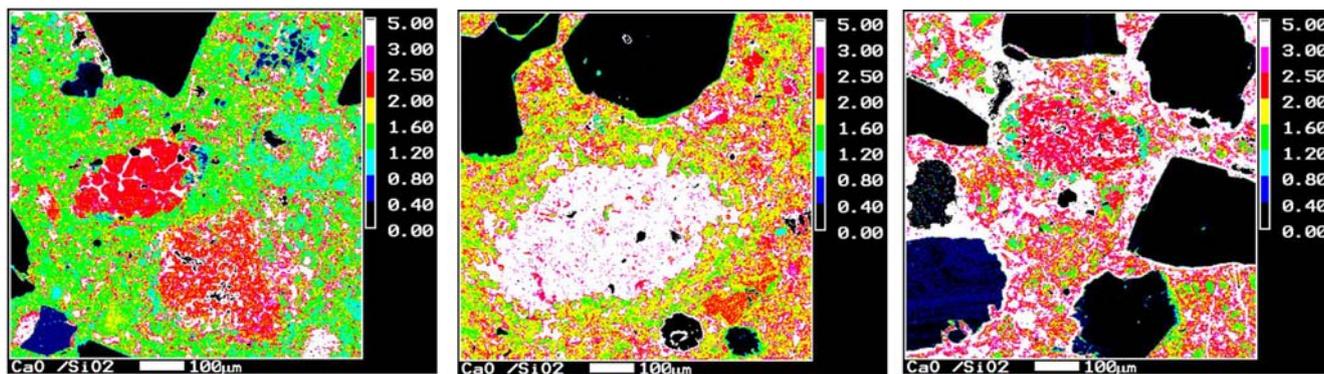
悪水吐暗渠の硬化体

上の橋の硬化体

測候所跡の硬化体

A : 骨材、U : 未水和セメント、P : 空隙

図 5.10 三つの硬化体の BEI (観察領域 :  $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ )



悪水吐暗渠の硬化体

上の橋の硬化体

測候所跡の硬化体

注 1) カラーバーの数値は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比を表す。

図 5.11 三つの硬化体の元素マッピング分析結果 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比) (分析領域 :  $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ ) <sup>15)</sup>

### 5. 3. 3 セメント性状の評価

野蒜築港市街地跡から採取されたセメント硬化体様の試料は、いずれもモルタルであることが判明した。次に、各々のモルタル中に残るセメント粒子に着目し、使用されたセメントの粒度や化学組成などの性状評価を試みた。野蒜港関連の工事用として、官営深川工場からセメントが出荷されたことが、記録に残っている<sup>7)</sup>。一方、前述のように、明治初期には輸入セメントも使用されていた。三つのモルタルのセメントが国産と輸入品のいずれであるかを特定することは、当時のセメントの性状に関する現状の知見では困難であるが、前述のようなセメント性状の時代推移とモルタル中のセメントの評価結果を照合するなら、セメントの製造された年代については推察が可能と考えられる。そのような観点で、分析及び観察結果を精査した。

#### (1) セメント粒子の大きさ

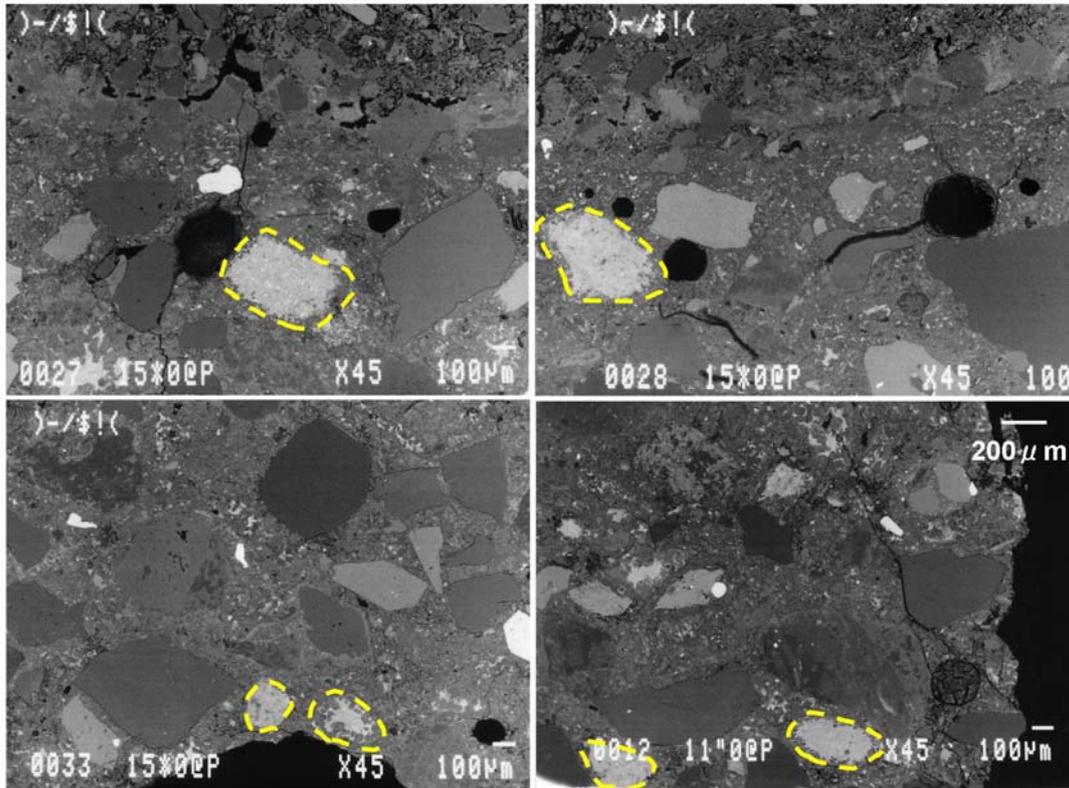
セメントは水と反応し、水和物を生成するが、硬化体の内部で水との接触が不十分な場合などには、未水和のまま残存することがある<sup>16)</sup>。三つのモルタルでも、未水和セメントは認められた。前述のように、明治初期のセメント産業草創期には粗かったセメント粒子は、時代を経るにともない微細化していった事実がある<sup>9,10)</sup>。モルタル中に残るセメント粒子の大きさは、セメントが製造された時代を推察する手がかりの一つになると考えられる。

三つのモルタルの中で、セメント粒子が特に多く確認された上の橋のモルタルについて、多数の視野のBEIを観察した。その一部を図5.12に示す。内部の水和反応層を見極めながら、セメント粒子の外周を点線で囲んだ。粒子の大きさにはばらつきがあり、その長径は小さいもので100~200 $\mu\text{m}$ 、大きいもので500~600 $\mu\text{m}$ であった。観察面はあくまで粒子の一つの断面であり、必ずしも粒子の最大径の部分を観察しているとは限らないことを考慮すると、粒子はさらに大きいものである可能性がある。

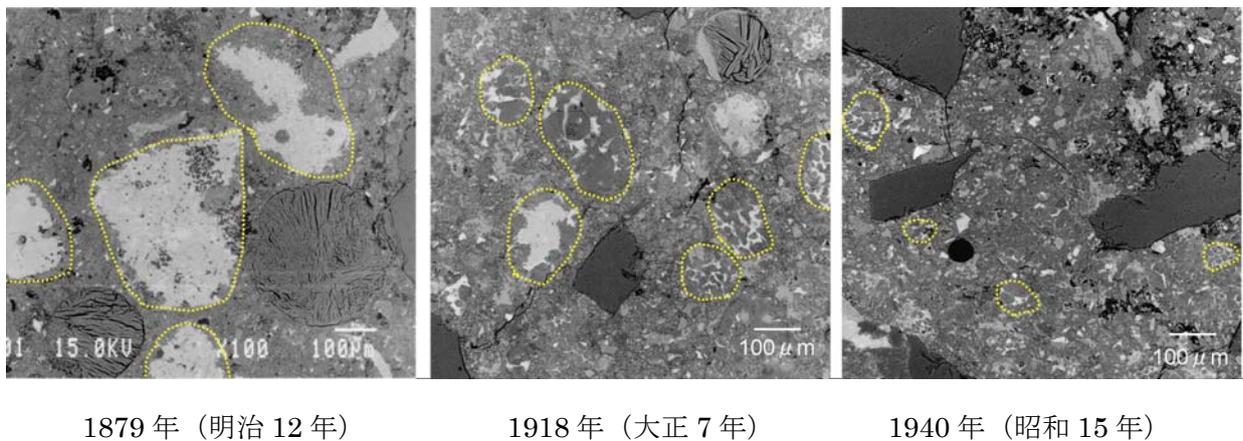
本章で評価対象とした明治初期のセメント硬化体に加え、大正中期および昭和初期のセメント硬化体に残存するセメント粒子の観察像を図5.13に示す。明治初期の硬化体には長径500 $\mu\text{m}$ ほどの粒子が確認されるが、大正のものでは200 $\mu\text{m}$ 程度、昭和のものではさらに小さく100 $\mu\text{m}$ 程度になっていることが確認された。この結果は、明治から昭和初期にかけ、セメント中の粗粒分の含有率が次第に減少したという史実を実証するものと考えられる。

図5.13において、明治初期の500 $\mu\text{m}$ ほどのセメント粒子の内部の大部分は明るく観察され、いまだ水和していないことが明らかである。しかし大正期の硬化体では、セメント粒子には暗く観察される内部水和層が多く、さらに昭和の硬化体ではセメント粒子内部のほとんどが水和していることが分かる。セメント粒子の小径化により、内部に残る未水和部分が少なくなったことを、この観察結果は示すものと考えられる。コンクリートの強度が長期にわたり伸長するためには、ピーライトが多く粒子の粗いセメントが望ましいとする研究<sup>17)</sup>があり、実構造物について確認した報告<sup>18)</sup>もある。しかし、粒子の粗さがどの程度まで許容されるか、適正な粒径はどの程度であるかについては、これまでほとんど検討さ

れていない。未水和部分を残さず、セメントのほとんどが水和することが望ましいとの観点に立つなら、**図 5.13** のような粒子径と内部水和層の関係をより広範に検討することにより、適正な粒度の範囲を考察できる可能性がある。



**図 5.12** 上の橋のモルタルの複数視野の BEI



1879 年 (明治 12 年)

1918 年 (大正 7 年)

1940 年 (昭和 15 年)

**図 5.13** さまざまな時代のセメント硬化体中に認められるセメント粒子

## (2) セメントの化学組成

セメントの化学組成もまた、時代とともに変遷した事実があり、製造年代を推察する手がかりとなり得る。本節では、第4章に記述した EPMA マッピング分析法により、三つのモルタルに使用されたセメントの化学組成を推定した。

図 5.14、5.15 および 5.16 にマッピング分析結果を、表 5.8 に化学組成の推定結果を示す。推定において骨材を除外するための条件は、CaO の下限値を 30% とし、これを下回るピクセルを取り除くこととした。三つのモルタルのセメントの組成には、かなりの差があるが、いずれも明治期のセメントのように、現代のものに比べて低 CaO、高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成であることは共通していた。ただし 5.3.4 (1) に後述するように、本モルタルの一部のものは海水で練り混ぜられた可能性を否定できない。そのような場合は、海水からもたらされる元素による推定組成への影響はあるものと考えられる。

なお前述のように、本モルタル中のセメント粒子は数 100 μm と大きなものであり、400 μm × 400 μm というマッピング分析の領域のほとんどがセメント粒子で占められる可能性もある。その一例のマッピング画像とセメントの推定組成を図 5.17 と表 5.9 に示す。CaO/SiO<sub>2</sub> モル比より、構成鉱物はエーライトと判断され、また推定組成はエーライトの理論組成に比較的近く、表 5.8 に示す上の橋モルタルのセメントの推定組成とは大きく異なるものであった。セメント粒子において、エーライトが偏在する部分を分析領域に選んだため、このような結果になったと判断される。このことから、セメントの平均的な組成を推定するためには、セメント粒子で占められることのないように、分析領域を選定する必要があることが明らかである。

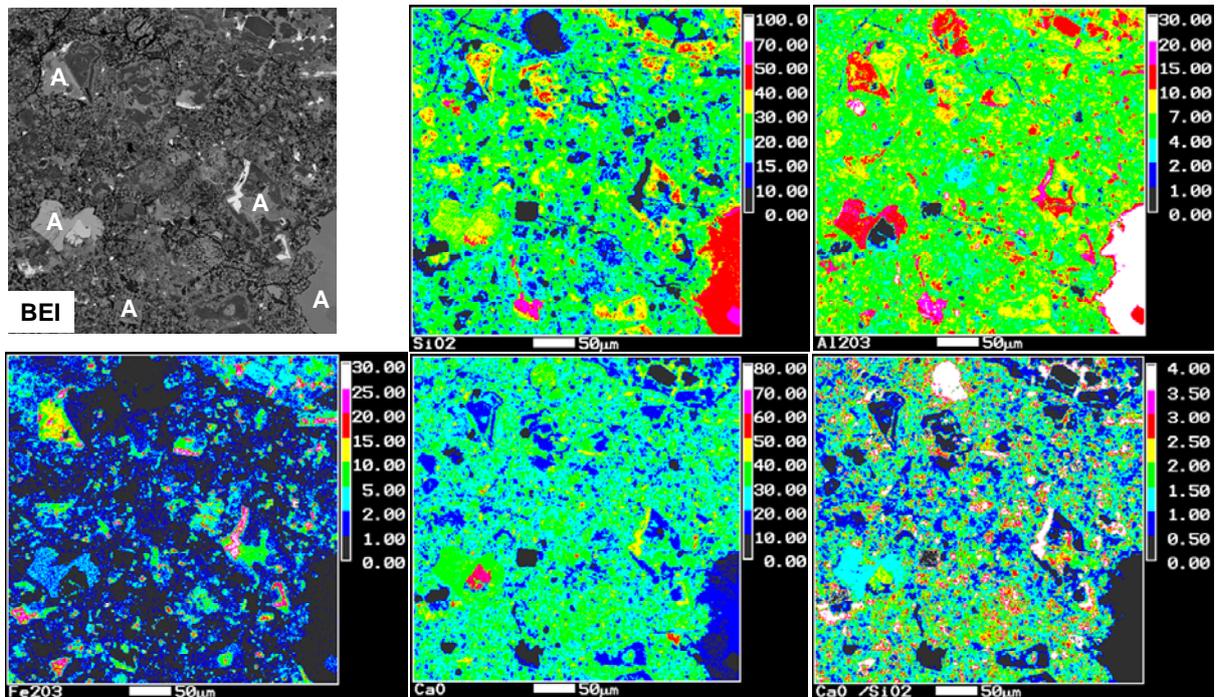


図 5.14 悪水吐暗渠のモルタルの元素マッピング分析結果 (分析領域: 400 μm × 400 μm)

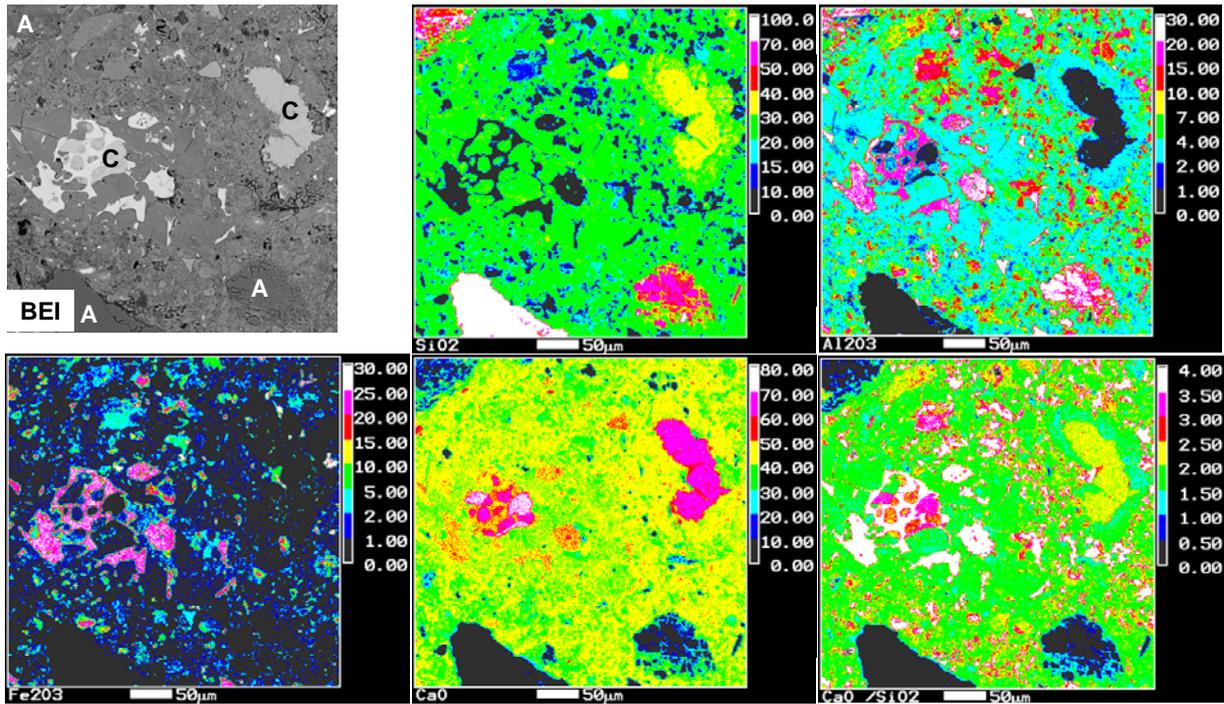


図 5.15 上の橋のモルタルの元素マッピング分析結果（分析領域：400  $\mu$  m  $\times$  400  $\mu$  m）

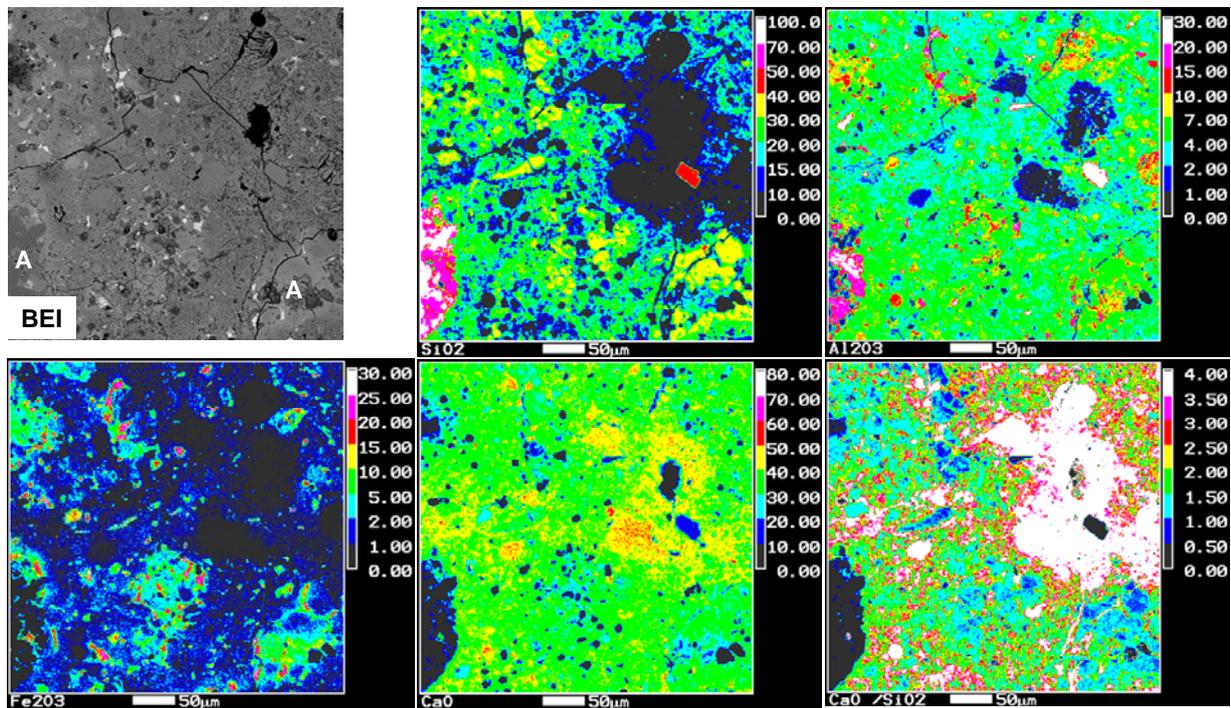


図 5.16 測候所跡のモルタルの元素マッピング分析結果（分析領域：400  $\mu$  m  $\times$  400  $\mu$  m）

表 5.8 三つのモルタル中のセメントの推定化学組成 (%)

(CaO 下限値を 30%として推定した)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ピクセル数
悪水吐暗渠	30.6	9.3	3.3	45.3	3.9	3.8	0.4	0.1	0.3	129357
上の橋	28.9	7.4	3.0	55.0	1.2	0.9	0.3	0.1	0.3	146539
測候所跡	24.3	6.8	2.9	52.8	2.8	6.7	0.3	0.1	0.3	145971
組成例	22.9	7.9	2.2	56.9	2.8	—	—	—	—	—

注) 組成例は明治 20 年頃のセメントの組成の一例<sup>10,11)</sup>

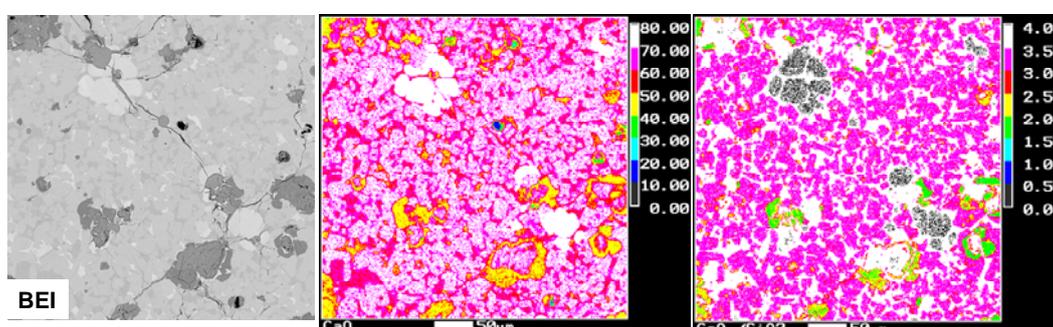


図 5.17 上の橋のモルタル中のセメント粒子のマッピング分析結果 (分析領域: 400 μm × 400 μm)

表 5.9 図 5.17 の領域について推定したセメントの化学組成 (%)

(CaO 下限値を 30%として推定した)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ピクセル数
17.2	6.6	2.3	69.2	0.9	0.2	0.1	0.2	0.3	159999

### (3) セメントの構成鉱物の種類と状態

セメントを構成する鉱物の種類と量は、化学組成と密接に関係する。明治初期のセメントの化学組成が、現代のものとは大きく異なることから、鉱物の構成割合、すなわち鉱物組成にも、現代のセメントとの違いがあることが推測できる。モルタルに残るセメント粒子について、構成鉱物に着目して観察した。

セメントの SiO<sub>2</sub> と CaO の量は、構成鉱物であるカルシウムシリケート相、すなわちビーライト (2CaO · SiO<sub>2</sub>、略号 C<sub>2</sub>S) とエーライト (3CaO · SiO<sub>2</sub>、略号 C<sub>3</sub>S) の割合を決定し、SiO<sub>2</sub> に対し CaO が少ないと、ビーライトが多くエーライトが少ないセメントとなる。明治初期のセメントは、現代のものに比べ、SiO<sub>2</sub> に対する CaO の比率が小さいものであった。また化学組成と同じく、鉱物の生成に関

する影響要因の一つである焼成温度は、徳利窯では最高で 1,200°C程度と推測され<sup>19)</sup>、現代の焼成様式と比べて低かったものと思われる。これらの事情から、エーライトを主成分とする現代のセメントとは異なり、当時のセメントの主たる構成鉱物はビーライトであったと考えられる。図 5.11 のマッピング分析結果では、悪水吐暗渠と測候所跡のセメント粒子にビーライトが確認されており、これを裏づける。これらでは、他の視野でもビーライトが多かった。図 5.11 の上の橋のセメント粒子に確認されたのはエーライトである。これは当時の原料調合や焼成技術上、均一な組成のセメントを製造することが困難であったため、部分的に生成したものと考察するが、他の二つとは組成の異なるセメントが使われた可能性も否定できない。そのいずれであるかは、本研究で実施した範囲の試験では特定できず、今後の課題としたい。

セメントの構成鉱物は図 5.18 (現代の普通セメント) に示すように、粒子状のエーライトやビーライトなどの間隙を、カルシウムアルミネート相 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、略号  $\text{C}_3\text{A}$ ) やフェライト相 ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、略号  $\text{C}_4\text{AF}$ ) などの間隙質相が充填する形で存在する。カルシウムシリケート相と間隙質相の割合は  $(\text{CaO} + \text{SiO}_2)$  と  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  の比と関係し、 $(\text{CaO} + \text{SiO}_2)$  に対して  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  が

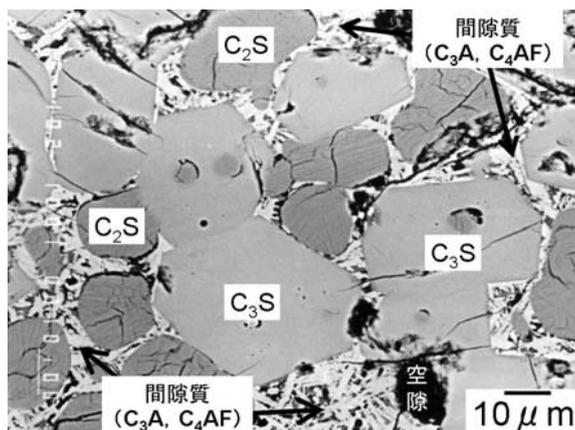


図 5.18 現代の普通セメントの BEI

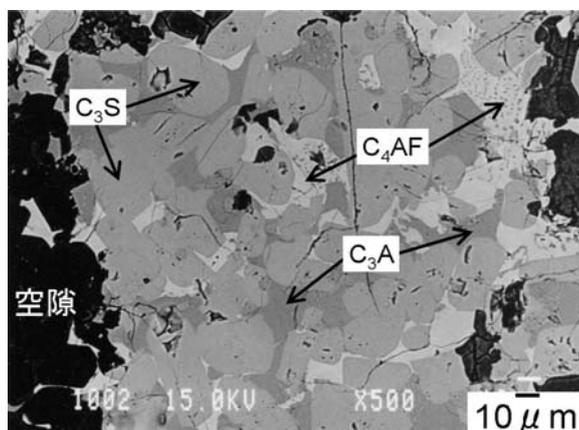
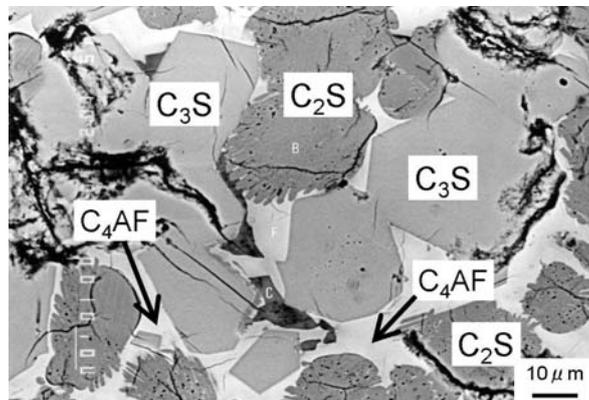


図 5.19 上の橋モルタル中の未水和セメントを拡大した BEI<sup>15)</sup>

多いと間隙質相は多くなる。上の橋モルタルの未水和セメント内部を拡大し、**図 5.19**<sup>15)</sup>に示した。**図 5.18**の現代のセメントと比べ、上の橋のセメントは間隙質が多いことが分かる。これは、明治初期のセメントが高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  質のため、間隙質相の多いものであったであろうことと符合する。

上の橋のセメントは、間隙質相の量のみならず、その存在状態も現代のセメントと異なることが、**図 5.18** 及び **図 5.19**<sup>15)</sup>から明らかである。これは、セメントの製造様式を反映するものと考えられる。現代の製造方法では、クリンカーはロータリーキルン内で最高  $1,500^\circ\text{C}$  程度に加熱された後、速やかにキルン外に排出され、エアークーラーで急速に冷却される。排出された時の冷却の速度がセメントの品質に関係し、強度発現性等の点から、急速に冷却されることが望ましいからである。しかし明治期に主流であった徳利窯では、クリンカーの排出は、窯内の温度が下がってからとならざるを得ず、クリンカーは必然的に緩慢冷却であった。現代のクリンカーでも、実験的に緩慢冷却されたものは、**図 5.20** に示すように、**図 5.18** のクリンカーとは明らかに異なる組織を示す。**図 5.18** のクリンカーの間隙質相は明瞭な針状形態を示すが、緩慢冷却された**図 5.20** のクリンカーでは  $\text{C}_4\text{AF}$  は独立して析出し（**図 5.20** の視野では  $\text{C}_3\text{A}$  は認められない）、明瞭な針状の形態とはならない。上の橋のセメントに見られる間隙質相は**図 5.20** のものと類似しており、緩慢冷却であったことを示唆する。徳利窯で製造されたと考えるに矛盾のない結果である。



**図 5.20** 実験的に緩慢冷却された現代のセメントの BEI

以上に記したように、野蒜築港跡地遺構のセメント硬化体に残るセメントの特徴を文書記録<sup>9,10,11)</sup>に残る明治初期のセメントの性状と照合すると、符合する点が多く、これらのセメントが明治初期のものと考えことに不合理のない結果であった。このような分析や観察手法を駆使することで得られる情報を基に、セメントの製造年代を推定できる可能性を示すものであり、新たな考古学的解析手法として期待できる。

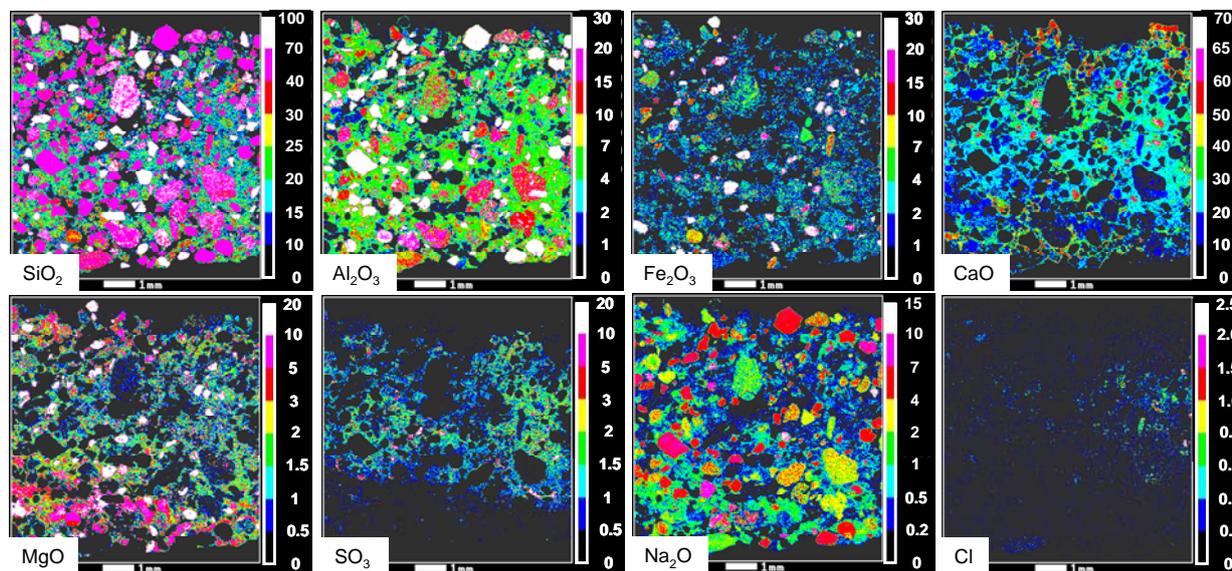
なお、セメントの年代のみならず、生産地までも特定できるなら、考古学的解析手法としての価値はさらに大きいものとなる。そのためには、日本のみならず海外各国におけるセメントの製造様式や材料

事情とその時代変遷を幅広く把握し、生産地を特定し得る地域性に富んだ特性値を明らかにし、その評価技術を確立することが必要である。現時点ではこれらは未達であり、今後の課題としたい。

### 5. 3. 4 セメント硬化体の性状評価

#### (1) 塩素の含有量

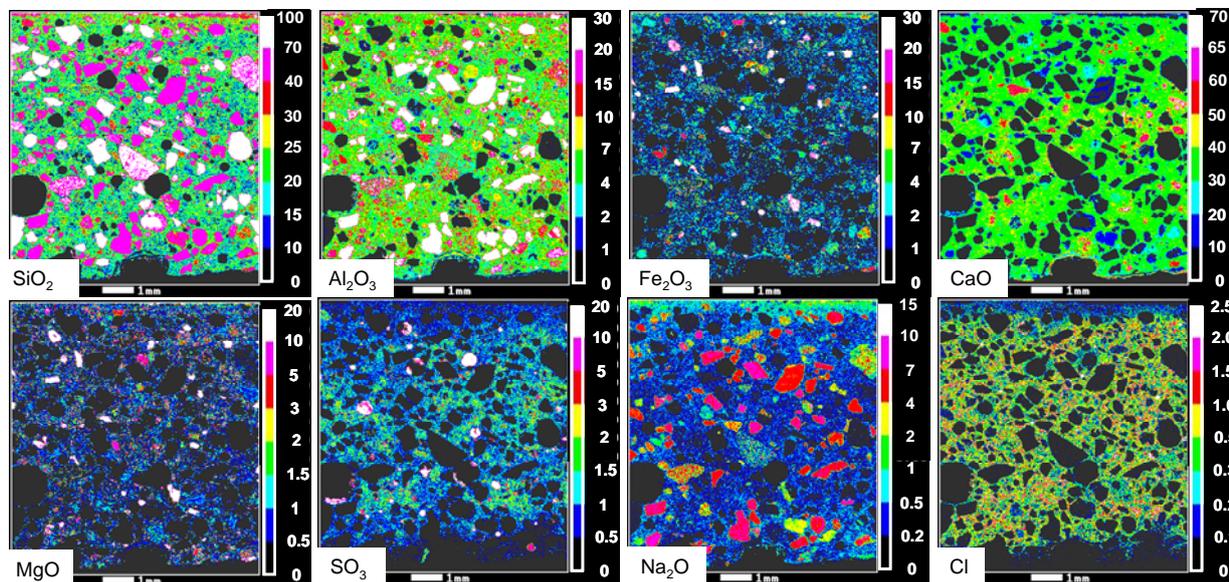
図 5.11 のように、1mm 未満の狭い領域の元素マッピング分析では、未水和セメント粒子の大きさや組成に関する情報などを得ることができる。これより広い、mm～cm の領域の分析により、水和セメント（セメントペースト）や骨材の特徴の評価を試みた。三つのモルタルの、およそ 8mm×8mm 領域の元素マッピング分析結果を図 5.21、5.22 および 5.23 に示す。各元素の濃度（塩素以外は酸化物形態での濃度）を色分けして表示した。塩素（以下 Cl と記す）の濃度に特徴的な差異が認められた。悪水吐暗渠のモルタルと比べて、他の二つのモルタルの Cl 濃度が明らかに高い。表 5.5 に示した蛍光 X 線法による分析結果でも同様であり、上の橋は 0.157%、測候所跡は 1% に近く、悪水吐暗渠は 0.006% と低かった。蛍光 X 線法による分析値は、骨材を含めたモルタルとしての含有量であるが、マッピング分析では水和セメント部分の Cl 濃度を知ることができ、上の橋は 0.3～1%（黄緑および黄色で表示）、測候所跡は 0.3～1.5% くらい（黄緑、黄色および赤で表示）とさらに高くなる。また粉末 X 線回折では、悪水吐暗渠以外の二つのモルタルに、Cl を含むセメント水和物であるフリーデル氏塩が認められている。Cl はセメント、骨材、水など材料からもたらされたか、周囲の環境から浸入したかのいずれかであり、以下、その起源を推察する。



カラーバーの数値は濃度（質量百分率）を表す

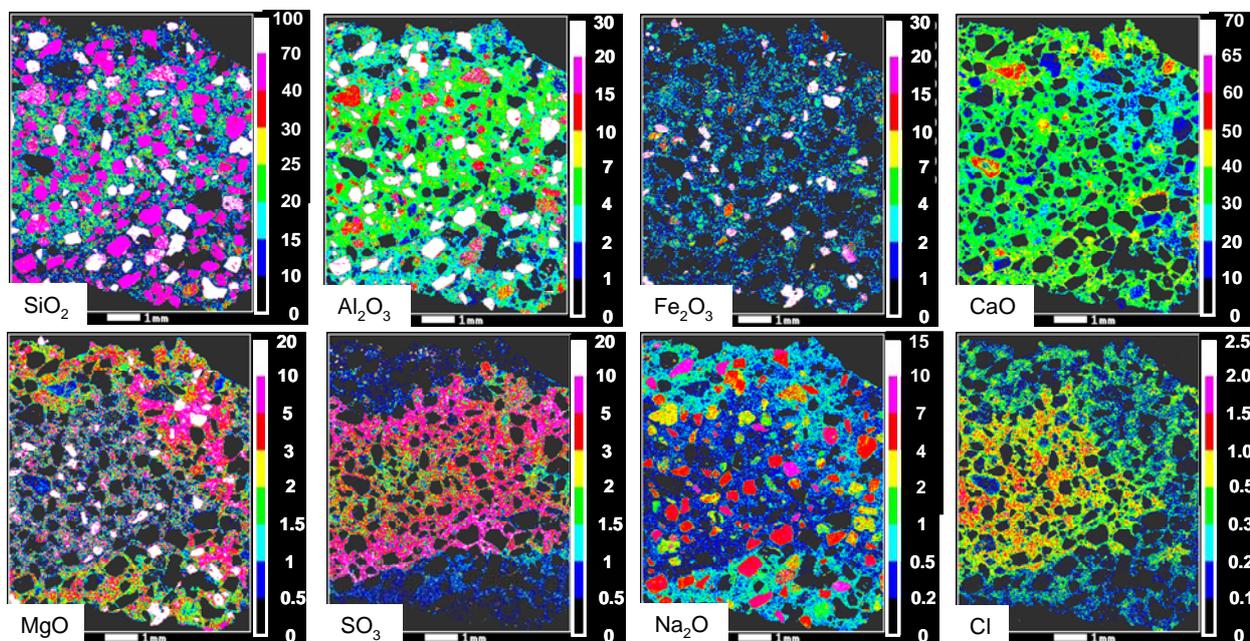
図 5.21 悪水吐暗渠のモルタルの元素マッピング分析結果（分析領域：約 8mm×8mm）

外部からの浸入については、現地は海の近くであるものの、上の橋、測候所跡のいずれも、直接海水に接したり波浪に曝されていたものではなく、海水の Cl が浸入したと考えるには、分析値は高過ぎる値と思われる。



カラーバーの数値は濃度（質量百分率）を表す

図 5.22 上の橋のモルタルの元素マッピング分析結果（分析領域：約 8mm×8mm）



カラーバーの数値は濃度（質量百分率）を表す

図 5.23 測候所跡のモルタルの元素マッピング分析結果（分析領域：約 8mm×7mm）

骨材は後述するように砂である。海砂であるなら Cl を持ち込む可能性があるが、砂に付着した Cl と考えるには、分析値は高過ぎる値と思われる。また砂に含まれる微細な粘土類は、その層間に Cl を取り込んでいる可能性もあるが、それらに由来するとしても、分析値は高過ぎる値と思われる。

明治初期のセメントの Cl 含有量の記録は残されていないが（現代の普通セメントの Cl 含有量は 0.01% 程度）、当時の製造工程では、原料を海水で混練して成形していたという記録がある<sup>10)</sup>。したがって、当時のセメントの Cl 含有量を確認することが望ましい。明治初期のセメントの入手は困難なため、モルタル中のセメント粒子の Cl 濃度をマッピング分析で測定した。結果を図 5.24 に示す。

Cl 濃度はセメント粒子内部では低く、一方、周囲の水和セメントでは高い。またセメント粒子内部の水和反応層には、周囲の水和セメントと同じくらいの Cl が含まれる。このことから、Cl はセメントからではなく、練り混ぜ水からもたらされた可能性が強いことが推察される。海水の Cl 濃度（約 2%）と二つのモルタルの水セメント比の推定値（前述のように上の橋は 0.38、測候所跡は 0.65）から、セメントペーストの Cl 濃度を計算すると、それぞれ 0.76% および 1.30% となり、元素マッピング分析による水和セメントの Cl 濃度の結果はこれと矛盾しない。

以上のことから、これら二つのモルタルの練り混ぜに、海水が用いられた可能性を否定できない。

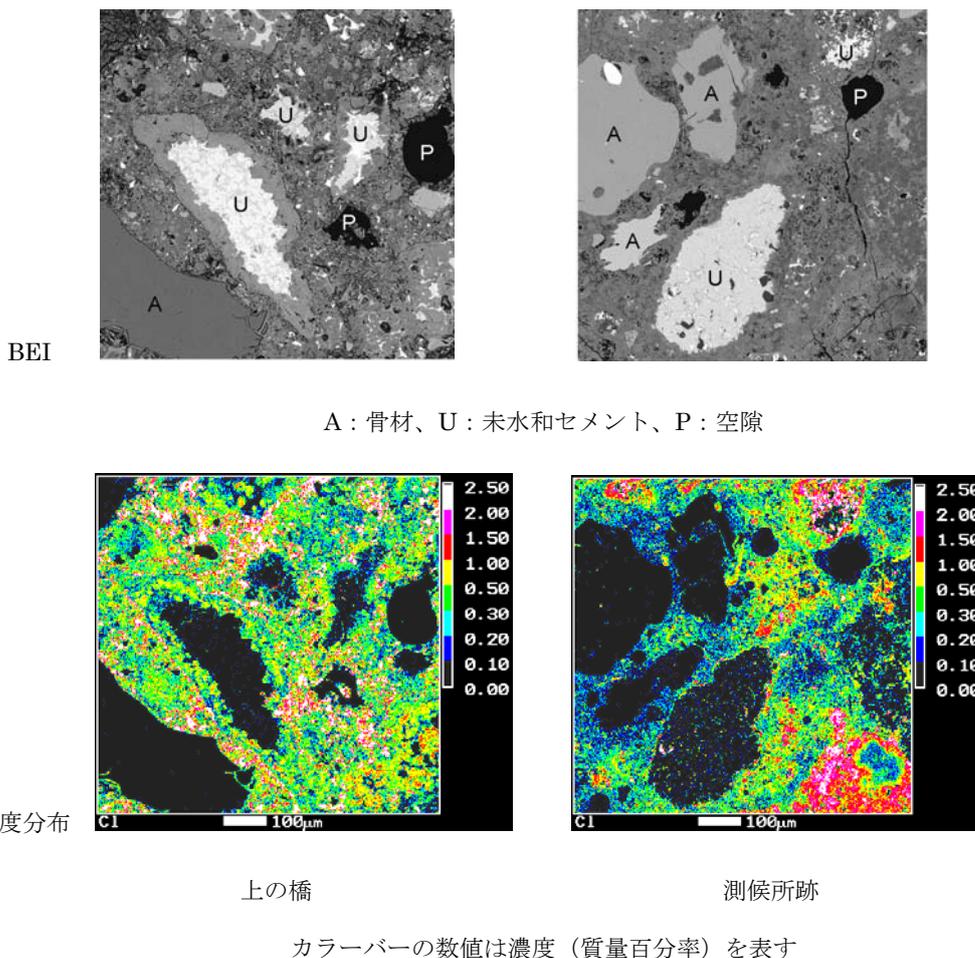


図 5.24 モルタル中のセメント粒子とその周囲の Cl のマッピング分析結果（分析領域：800 μm × 800 μm）

## (2) 骨材を構成する鉱物の種類

図 5.21、5.22 および 5.23 のマッピング分析結果に見られる多角形の粒子状物は骨材である。骨材の大きさは最大 1mm 強で、比較的円磨された形状を呈し、砂と思われる。元素含有量に基づき、骨材を構成する鉱物を推測する。

SiO<sub>2</sub> の分布図において白色 (SiO<sub>2</sub>>70%) で表される骨材粒子は、石英 (SiO<sub>2</sub>) から成るものである。SiO<sub>2</sub> 濃度が桃色 (70%>SiO<sub>2</sub>>40%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が赤色～白色 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>10%)、Na<sub>2</sub>O 濃度が黄色～桃色 (10%>Na<sub>2</sub>O>2%) で表される骨材粒子は長石類から成るものである。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が白色 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>20%)、MgO 濃度が白色 (MgO>10%) で表される骨材粒子は、鉄・マグネシウム系の鉱物から成るものである。以上の特徴は三つのモルタルに共通しており、使用された骨材の種類には大差ないものと判断される。

骨材の岩石の種類は、セメント硬化体の起源を推定するための重要な情報である。岩石の種類は、通常は、厚さ 20 μm 程度の薄片試料を作製し、偏光顕微鏡で観察して、鉱物相の種類、量、微細組織などを評価することで特定される。そのためには、岩石学、鉱物学への精通が不可欠である。一方、マッピング分析結果では、偏光顕微鏡観察ほど詳細な鑑定はできないが、本節に記したように、化学組成によりある程度の構成鉱物の判定は可能であり、また複数の試料の異同識別には適用が可能である。専門技術者による偏光顕微鏡観察を行えない場合の、補助的な評価手段としては有意義な方法と考えられる。

## 5. 4 まとめ

明治初期に宮城県に計画された野蒜築港の遺構群から採取された、我が国では最古の部類に属するセメントと思われる硬化体の詳細なキャラクターゼーションを実施し、以下の結果を得た。

- (1) 蛍光 X 線分析、塩酸溶解分析、粉末 X 線回折、背面反射電子像観察により、硬化体がまざりもなく、セメントを用いたモルタルであることが確認された。
- (2) 塩酸溶解分析の結果を基にモルタルの配合を推定し、使用された部位により明らかな差異があったことが確認された。
- (3) モルタル中のセメント粒子を背面反射電子像で観察した。その長径は、観察された範囲において最大 500～600 μm に達し、現代のセメントと比べて非常に粗いものであった。比較のため観察した大正中期の硬化体のセメント粒子はこれより小さく、昭和初期の硬化体ではさらに小さかった。この結果は、文書記録に残るセメント中の粗粒分の変遷と符合するものであった。
- (4) EPMA マッピング分析法により推定されたセメントの化学組成は、現代のセメントより低 CaO、高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、文書記録に残る当時のセメントの化学組成と符合する結果であった。
- (5) 背面反射電子像で観察されるセメントの構成鉱物の種類や状態には、現代のセメントとは異なる特徴が認められた。それらは、当時のクリンカー焼成設備である徳利窯の製造様式を反映するもので

あった。

(6) EPMA マッピング分析により、モルタルの練り混ぜに海水が使用された可能性が示された。

(7) 硬化体中のセメントのキャラクタリゼーションで得られた結果はいずれも、明治初期のセメントの材料事情や製造様式等と符合するものであった。これらのキャラクタリゼーション手法により、硬化体の素性を明らかにできるのみならず、セメントが製造された時代を推定する手がかりを得られる可能性を示すものである。

#### 【参考文献】

- 1) 後藤光亀：野蒜築港市街地跡「悪水吐暗渠」発掘調査からみる近代土木遺産，青葉工業会報，第49号，pp.42-49，2004
- 2) 土木学会東北支部：近代土木遺産シンポジウム ―野蒜築港跡「悪水吐暗渠」発掘調査からみる近代土木遺産―，2004
- 3) 沢木大介，伊神光男，後藤光亀：野蒜築港跡悪水吐暗渠のセメント硬化物の分析，平成十六年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要，pp.678-679，2005
- 4) 長瀧重義：コンクリートの長期耐久性，p.40，技報堂出版，1995
- 5) 鎌谷親善：明治期における科学技術―セメント製造業と技術，科学の実験，Vol.30, No.5, pp.80-88, 1979
- 6) 日本セメント株式会社：百年史，1983
- 7) 藤井光蔵：ポルトランドセメント発達の沿革 (7)，セメント・コンクリート，No.118, pp.26-32, 1956
- 8) 小野田セメント株式会社：小野田セメント百年史，1981
- 9) 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
- 10) 台信富寿：明治・大正期におけるセメント製造技術の変遷 ―小野田セメント製造株式会社を例として―，山口大学博士学位論文，2007.9
- 11) 小野田セメント製造株式会社：創業五十年史，1931
- 12) 台信富寿，守明子，河原利江：小野田セメント徳利窯保存工事の概要，歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告ならびに論文報告集，pp.133-140，2006
- 13) 河原利江，守明子，台信富寿：小野田セメント徳利窯の明治期における改修，歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告ならびに論文報告集，pp.141-148，2006
- 14) セメント協会・コンクリート専門委員会：硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告，1967
- 15) 沢木大介，後藤光亀：野蒜築港建造物のセメント硬化物の分析，平成十七年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要，pp.600-601，2006

- 16) 玉井讓, 佐々木孝彦, 森川卓子, 吉田秀司, 西澤英和, 谷川恭雄 : 90 年が経過したコンクリート  
地下柱・基礎の基本物性に関する分析調査, 歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員  
会中間報告ならびに論文報告集, pp.61-66, 2006
- 17) G. Washa and K. F. Wendt : Fifty years properties of concrete, ACI Journal, 1, pp.20-28,1975
- 18) 熊谷守晃, 星俊彦, 佐伯昇, 太田利隆 : 50 数年経過したコンクリートの物理, 化学的特性と耐久  
性, 土木学会論文集, No.686/IV-52, pp.41-54, 2001
- 19) 羽原俊祐 : Smeaton と Aspdin ポルトランドセメントの発祥の地 Leeds を訪ねて, セメント・  
コンクリート, No.684, pp.35-42, 2004

## 第6章 長期間経過した硬化コンクリートのキャラクタリゼーション

### 6.1 はじめに

第1章に記したように、日本のセメント生産量は高度経済成長期に飛躍的に増加した<sup>1,2,3)</sup>。逆にいえば、第二次世界大戦以前のコンクリート構造物は希少であり、そこから得られるコンクリートは、実証的試料としてきわめて貴重なものといえる。50年、あるいは100年以上を経てもなお、健全さを保つ構造物のコンクリートの性質を詳細に評価し、材料の品質、施工の優劣、供用中の維持補修等に関する情報を明らかにすることは、コンクリートの経時的変質に関する実証的データを提供し、長期的な耐久性を考察するうえできわめて有用と考えられる。

長期間供用された構造物の構成部材を材料科学的に評価した調査や研究は、わが国でも多数報告されている<sup>4,5,6,7,8)</sup>など。それらは実証的データを提供する貴重な研究であるが、一構造物についての報告が多く、コンクリートの初期の性状や暴露環境が経時的変質に及ぼす影響をそこから読み取ることは難しい。一方、計画的な実験に基づきコンクリートの長期的変化を評価した研究として、小樽港100年耐久性試験<sup>9)</sup>、小野田セメント50年試験<sup>10)</sup>、秩父小野田100年試験<sup>11)</sup>などがあるが、これらには試験結果を得るまでに非常に長い時間を要するという弱点がある。また実際の自然環境下で曝された条件を、実験室で正確に再現することは困難である。

以上の点に鑑み第6章では、同時期に建造され長期間供用された複数の構造物からコンクリートを採取し、それらの初期性状を推測し、また暴露環境の作用によりもたらされた経時的な変質を明らかにし、最初の品質や暴露環境がその後の変質に及ぼす影響を、実証的に明らかにすることを試みた。始めに、1940年頃に神奈川県、福井県および広島県に建設され、通常自然環境条件に曝された三つの構造物のコンクリートを採取し、評価した。ついで、1934年（昭和9年）に広島市内に建設され、原爆というきわめて過酷な環境条件に曝された構造物のコンクリートを採取し、評価した。目視レベルによる断面の観察、配合推定、力学的性質の評価、細孔径分布の評価、SEMやEPMAによる微細領域の観察や分析等により、初期性状を推察した。ついで、現時点における性状として、中性化深さや外来元素の浸入状況、表面近傍の微細な性状などを評価した。以上の結果から、コンクリートの初期性状と経時的変質の関係を考察した。

### 6.2 明治末期～昭和初期のコンクリートの性状

コンクリートの性状は、時代とともに変化した。特に本章で対象とする昭和初期は、コンクリートの品質への要求が高まり、その性状が徐々に向上しつつある時代であった。当時のコンクリートのレベルを把握するため、明治末期から昭和初期のコンクリートの性状を評価した先行文献をレビューした。それらに記載される評価結果のうち、水セメント比、圧縮強度、中性化深さをピックアップし、時代による推移を概観した。

### 6. 2. 1 コンクリートの性状変化の背景と要因

明治末期から昭和初期にかけ、コンクリートの性状が変化した背景の一つに、1923年（大正12年）に発生した関東大震災があるといわれている。震災から約20年さかのぼる1900年代初頭、琵琶湖疏水運河施設などで、鉄筋コンクリートが使われ始めた<sup>9)</sup>。その出現以降、建築用コンクリートには施工しやすさが重視され、軟練り化が進行した<sup>9)</sup>。関東大震災を機に、軟練りコンクリートの強度不足が問題視され、強度とワーカビリティを両立する配合設計が検討されるようになった<sup>9)</sup>。それに加え、材料、特にセメントの品質向上、バッチャープラント導入など施工技術の向上、水セメント比説を始めとするコンクリートの品質に関する科学的考証の進展などが、コンクリートの高品質化を推進した。さらに第二次世界大戦以後は、AE剤や生コンクリート工場が導入され、コンクリートの品質に新たな局面もたらされた。以上のことを考慮すると、明治末期から昭和初期は、コンクリート品質に関する一つの時代に区分することができると思われる。

### 6. 2. 2 水セメント比

図6.1に水セメント比（配合推定法による推定値）の推移を示す<sup>12-25)</sup>。明治から昭和初期にかけて高くなり、昭和に入るとやや低下した傾向が認められる。上述のように、明治期終盤の鉄筋コンクリートの導入に伴い、軟練り化が進んだことを表すものと考えられる。

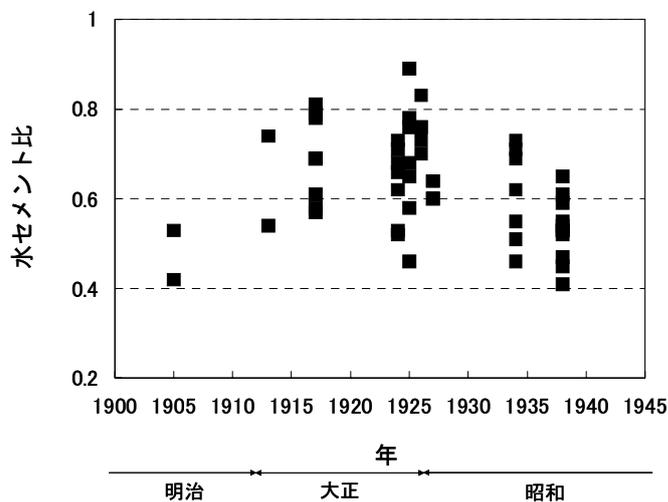


図 6.1 明治～昭和初期の構造物から採取されたコンクリートの水セメント比（配合推定値）<sup>12-25)</sup>

### 6. 2. 3 圧縮強度

図 6.2 に圧縮強度の推移を示す<sup>5,12,14,15,18-39)</sup>。40N/mm<sup>2</sup>を超えるものも見られるが、おおむねは 10

～40 N/mm<sup>2</sup>の範囲にあり、このくらいが当時のコンクリートとして一般的であったものと思われる。時代とともに高強度となる傾向も見られ、セメントの品質向上の寄与もあったのかもしれない。

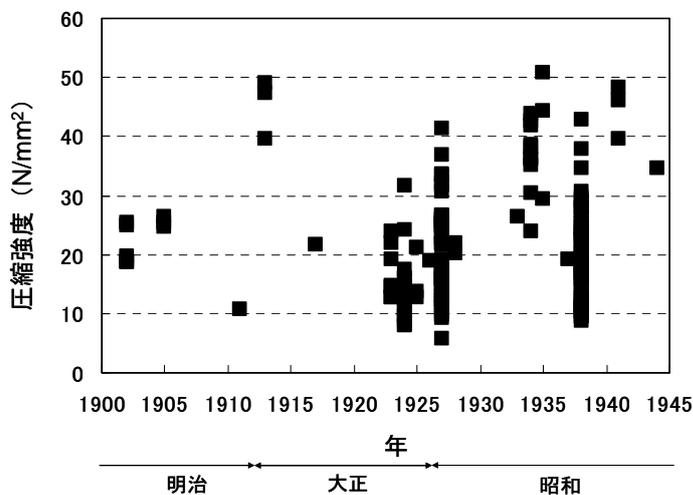


図 6.2 明治～昭和初期の構造物から採取されたコンクリートの圧縮強度 <sup>5,12,14,15,18-39)</sup>

#### 6. 2. 4 中性化深さ

図 6.3 に中性化深さの推移を示す <sup>5,14,15,17-20,23-25,28,29,32,34,35,36,38-40)</sup>。個体によりさまざまであり、時代による変化の傾向は見られない。コンクリートの初期性質や表面仕上の方法、暴露環境等による差異が大きいものと考えられる。

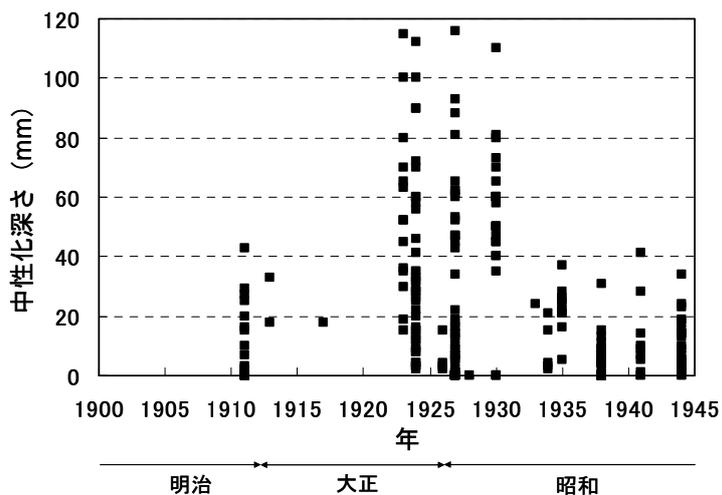


図 6.3 明治～昭和初期の構造物から採取されたコンクリートの  
中性化深さ <sup>5,14,15,17-20,23-25,28,29,32,34,35,36,38-40)</sup>

## 6. 3 通常の自然環境条件に曝された構造物のコンクリートの評価

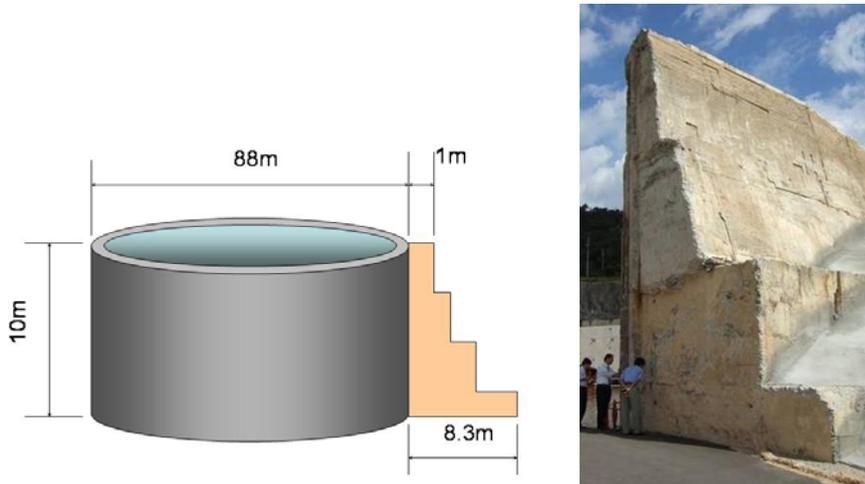
### 6. 3. 1 コンクリートを採取した構造物

#### (1) 構造物 (a) : 旧海軍の石油貯蔵タンク (広島県)

内容積 5 万 k $\ell$  の覆土式の石油タンクである。1940 年 (昭和 15 年)、広島県呉市吉浦にて竣工し、2004 年 (平成 16 年) まで、船舶の燃料用タンクとして使用された。海岸からの距離は約 200m、海拔は数 m である。概略の構造と開口部から見た断面を **図 6.4** に示す。厚さ 300mm 程度の無筋コンクリートでできた直径 (外径) 88m、高さ 10m の円筒形のタンクを、外側の全周囲から、階段型のコンクリート躯体で支持する構造である。

#### (2) 構造物 (b) : 旧海軍の監視小屋 (神奈川県)

花立新砲台に建設されたコンクリート造りの監視小屋である。1938 年 (昭和 13 年)、神奈川県横須賀市にて竣工した。コアを採取した壁付近に丸鋼が見られ、鉄筋コンクリートと判断される。同砲台付



構造物 (a) (概略の構造と開口部から見た断面)



構造物 (b) (東側からの外観とコアを採取した西向き壁面)

**図 6.4** コンクリートを採取した構造物 (a) (b)

近は現在、防衛大学の所有地である。海岸からの距離は約 400m、海拔は約 90mである。東側からの外観とコアを採取した西向きの壁面を図 6.4 に示す。

### (3) 構造物 (c) : 工場の原料庫 (福井県)

工場の原料ストック庫である。1930 年代後半に竣工した。鉄筋コンクリート造である。海岸からの距離は約 700m、海拔は数mである。

## 6. 3. 2 コンクリート採取の概要

各構造物から採取したコアの外観を図 6.5 に示す。

### (1) 構造物 (a)

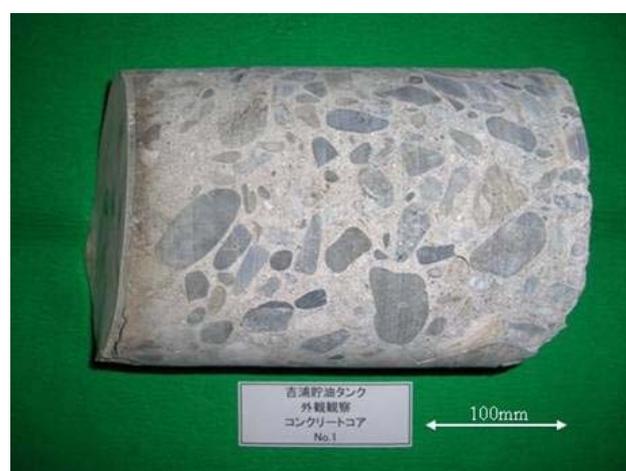
タンクの内表面の、底部から約 6.5m の高さで、直径 150mm、長さ約 250mm のコンクリートコア 3 本を同じ位置から採取した。2005 年 (平成 17 年) 秋に採取したので、コンクリートの材齢は約 65 年である。なお、タンクの内表面には、合成樹脂と思われる被覆材が塗布されていた。これは 1983 年 (昭和 58 年) に施工されたものである。

### (2) 構造物 (b)

監視小屋の西側の壁より、地面から約 1m の高さで、厚さ約 300mm の壁を貫通するコア 1 本を採取した。コアの直径は 45mm である。採取は 2006 年 (平成 18 年) 夏に実施したので、コンクリートの材齢は約 68 年である。

### (3) 構造物 (c)

原料庫の壁より、地面から約 2m の高さで、厚さ約 530mm の壁を貫通するコア 1 本を採取した。コアの直径は 150mm である。コアの外観から明らかなように、壁は異なる二層のコンクリートできており、その境界は壁のほぼ中央付近であった。より厳しい環境にさらされたものと判断される屋外側のコンクリートを評価試料とした。採取は 2007 年 (平成 19 年) 秋に実施したので、コンクリートの材齢は約 70 年である。



構造物 (a)



構造物 (b)



構造物 (c)

図 6.5 構造物から採取したコンクリートコア

### 6. 3. 3 評価項目と方法

#### (1) 目視観察

コアを長軸方向に二分割し、切断面におけるコンクリートの充てん性、骨材の形状と分布、骨材とペーストの界面の状態などを観察した。

#### (2) 配合推定

セメント協会法<sup>41)</sup>に従い、セメント量、水量および骨材量を推定した。

#### (3) 力学的性質の評価

圧縮強度試験は、JIS A 1107 “コンクリートからのコアの採取方法及び圧縮強度試験方法” に準拠した。静弾性係数およびポアソン比は、圧縮強度試験用の供試体に縦方向と水平方向に貼り付けたひずみゲージ (120mm) により測定した。

#### (4) セメントペーストのEPMAマッピング分析

長軸方向に二分割したコアの切断面から、表面 (構造物 (a) ではタンクの内表面、構造物 (b) 及び (c) では屋外側の表面) を含む40mm×40mm×10mmの板状試料を採取した。40mm角の面を研磨し、できるだけ中性化していない領域を選び、カーボンを蒸着して、1mm以下の微細な領域について、電子線マイクロアナライザー (EPMA) により、CaとSiのマッピング分析を行なった。分析条件は加速電圧15kV、試料電流 $5 \times 10^{-8}$ A、測定時間40msec/ピクセル、プローブ径1 $\mu$ m、ピクセルサイズ2 $\mu$ m、ピクセル数400×400とした。

#### (5) 細孔径分布の評価

コアの非中性化部分から数十gを採取し、ニッパーで数mm角に割裂した。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3.448kPa～413.7MPaとした。

#### (6) 中性化深さの測定

コア端部の切断面にフェノールフタレイン1%エタノール溶液を噴霧し、JIS A 1152に準じて非変色深さを測定した。

#### (7) EPMAマッピング分析によるSとClの濃度分布の評価

(4) に記したEPMAマッピング分析用研磨試料にカーボンを蒸着して、EPMAによりSとClのマッピング分析を行なった。分析条件は加速電圧15kV、試料電流 $1 \times 10^{-7}$ A、測定時間40msec/ピクセル、プローブ径50 $\mu$ m、ピクセルサイズ100 $\mu$ m、ピクセル数400×400とした。

### 6. 3. 4 初期性状の推測

#### (1) 目視観察結果

コンクリートコアを長軸方向に二分割した切断面の状態を **図6.6**に示す。いずれのコンクリートも切

断面の粗骨材は丸みを帯びており、川砂利と思われた。アルカリ骨材反応によるゲルの生成などは確認されなかった。構造物 (a) と (b) では、骨材とペーストの界面にはブリーディング水に伴う空隙は認められず、また充てん不良箇所もなく、よく締め固められている密実なコンクリートと思われた。構造物 (c) では、骨材とペーストの界面やモルタルの内部に空隙が、(a) や (b) より多く認められた。

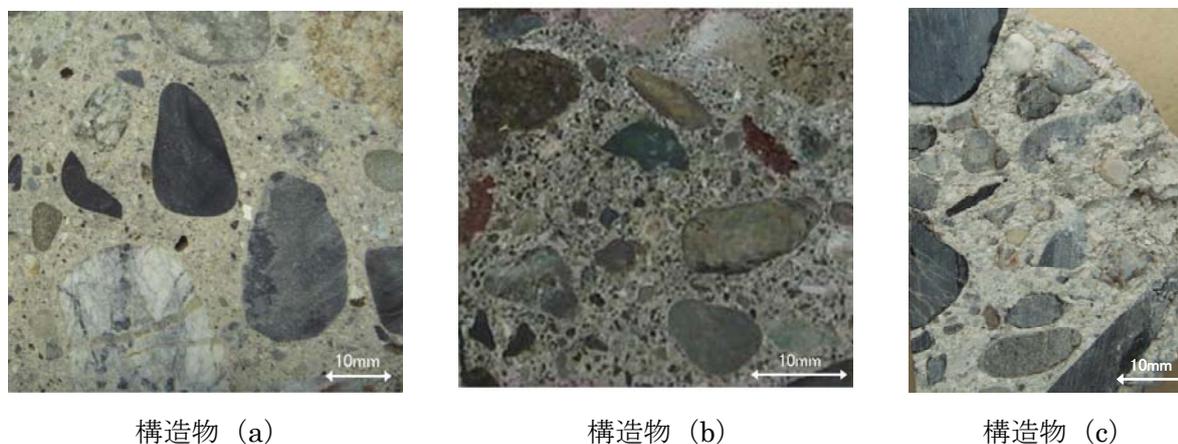


図 6.6 コンクリートコアの切断面

## (2) 配合推定

結果を表6.1に示す。推定に必要な数値である、コンクリートに使用されたセメントの化学組成は、ig.lossには昭和10年代のポルトランドセメントの一例である0.6%<sup>42)</sup>を、CaOには第4章で確立したEPM Aマッピング分析法による実測値として (a) 53.5%、(b) 56.1%、(c) 57.3%を用いた。同じく推定に必要な数値である、コンクリートに使用された骨材の化学組成は、全国の骨材の平均値であるinsol=95.2%、ig.loss=1.2%およびCaO=0.4%とした<sup>41)</sup>。なお比較のため、セメントのCaOを昭和10年代のポルトランドセメントの一例である65%<sup>42)</sup>とした場合についても推定を行い、表6.1に併記した。

構造物 (a)、(b)、(c) の推定値はそれぞれ、単位水量は139、259及び184kg/m<sup>3</sup>、単位セメント量は277、451及び236kg/m<sup>3</sup>、単位骨材量は1972、1545及び1897kg/m<sup>3</sup>であり、水セメント比は0.50、0.57及び0.78と推定された。図6.1に表示した明治から昭和初期に建設された構造物のコンクリートの水セメント比(配合推定値)は、低いものは0.4程度<sup>12)</sup>、高いものは0.9程度<sup>21)</sup>であった。これらを考慮すると、構造物 (a)、(b) の水セメント比は高くなく、構造物 (c) の水セメント比はやや高めであったと判断される。

なお、セメントのCaOを65%とした場合の推定値は上記とは異なり、特にセメント量が低く見積もられ、その結果、構造物 (a)、(b)、(c) のいずれでも、水セメント比は上記の値より約0.1も高い推定値であった。

表 6.1 配合推定結果

	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			W/C
	水	セメント	骨材	
構造物 (a)	139 (139)	277 (236)	1972 (2013)	0.50 (0.59)
構造物 (b)	259 (263)	451 (397)	1545 (1595)	0.57 (0.66)
構造物 (c)	184 (186)	236 (209)	1897 (1922)	0.78 (0.89)

注) ( ) 内の数値はセメントの CaO を 65%とした場合の推定結果

昭和初期、コンクリートの配合は、材料の容積比で定められていた。土木学会による「鉄筋コンクリート標準示方書」の制定は 1931 年（昭和 6 年）<sup>43)</sup>、最初の改訂版の発行は 1940 年（昭和 15 年）<sup>44)</sup> のことであり、そのいずれにも、配合は容積比で表わす旨が記されている。重量比とされたのは、1949 年（昭和 24 年）制定の「コンクリート標準示方書」<sup>45)</sup> からである。1921 年（大正 10 年）に公布された「土木及び建築工事示方書」には表 6.2 に示すように、用途に応じた容積配合のガイドラインが記されている。それによると、セメントペーストに富む配合はセメント：細骨材：粗骨材=1：2：4、骨材に富む配合はセメント：細骨材：粗骨材=1：3：6 や 1：4：8 であった。配合推定試験結果から、各コンクリートのセメントと骨材の容積比を計算した。セメントの単位容積質量は「鉄筋コンクリート標準示方書」（昭和 6 年）<sup>43)</sup> 等に記された 1500kg/m<sup>3</sup>、骨材の単位容積質量は川砂、川砂利の値の一例として 1650kg/m<sup>3</sup> <sup>46)</sup> とした。結果は、(a) はセメント：骨材≒1：6.5、(b) はセメント：骨材≒1：3.1、(c) はセメント：骨材≒1：7.3 であった。(a) は 1：2：4 配合に、(c) は 1：2.5：5 配合に近かったものと思われる。(b) は 1：2：4 配合以上にペーストに富んでおり、軍事施設という性格上、特殊な配合であったものと推察される。

表 6.2 土木及び建築工事示方書（大正 10 年）に記された容積配合のガイドライン <sup>43)</sup>

用途	配合
橋台、橋脚等、厚い断面の鉄筋コンクリートで強度を要する構造物	1：2：4～1：3：6
建築物その他一般の鉄筋コンクリート構造物	1：2：4～1：2.5：5
基礎または強度を要しない構造物	1：3：6～1：4：8

単位水量を基に、各コンクリートのフレッシュ性状を推測する。普通セメントと最大寸法 40mm の川砂・川砂利を用い、スランプ 4±1cm のコンクリートを調製するのに必要な単位水量は、139～150 kg/m<sup>3</sup> の範囲で、平均 147kg/m<sup>3</sup>（試験点数 n=9）との報告がある <sup>47)</sup>。このことと上述の単位水量推定値より、

(a) のコンクリートはスランプ数 cm の硬練り、(b) のコンクリートは比較的軟練りであったと考えられる。上述のように、いずれのコンクリートもよく充てんされており、ていねいに打設されたことが、特にスランプ数 cm の硬練りと推測される (a) のコンクリートにおいて、強く推察される。

(c) のコンクリートは容積配合の近い (a) と比べて水セメント比が高く、(a) より軟練りであったと推察されるが、**図6.6**に示される充てん状態から考えて、(a) ほどていねいに打設されたものではなかったものと思われる。

### (3) 力学的性質

**表6.3**に圧縮強度、静弾性係数およびポアソン比の試験結果を示す。コンクリート (a)、(b) 及び (c) の圧縮強度は、それぞれ40.6、41.6及び18.8N/mm<sup>2</sup>であった。この値を最近のコンクリートと比較するため、砕石を用いたコンクリートおよび川砂利を用いたコンクリートの比較的長期材齢のデータ<sup>10,47,48)</sup>に基づき、**図6.7**のようにセメント水比と圧縮強度の関係を求め、これに本試験結果をプロットした。粗骨材最大寸法や暴露環境などが異なるものの、コンクリート (a)、(b) の圧縮強度は、同程度のセメント水比のコンクリートと比べ、低いレベルではなかった。また**図6.2**に示したように、昭和初期のコンクリートの圧縮強度は10~40N/mm<sup>2</sup>の範囲内が多く、(c) はこれらと同等、(a) と (b) は当時の水準ではかなり高いレベルにあったものと判断される。

**表 6.3 力学的試験結果**

		構造物(a)			構造物(b)			構造物(c)
		No.1	No.2	平均	No.1	No.2	平均	—
直径(mm)		152.1	152.2	—	45.0	45.0	—	99.0
高さ(mm)		163	153	—	89	89	—	119
高さ/直径比		1.07	1.01	—	1.98	1.98	—	1.20
補正係数		0.887	0.870	—	1.00	1.00	—	0.918
最大荷重(kN)		777.5	900.0	—	60.6	71.6	—	158.0
圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	補正前	42.8	49.5	—	38.1	45	41.6	20.5
	補正後	38.0	43.1	40.6				18.8
静弾性係数(kN/mm <sup>2</sup> )		28.8	25.3	27.1	29.9	26.3	28.1	10.9
ポアソン比		0.197	0.159	0.178	0.27	0.29	0.28	0.27
質量(g)		6994.3	6536.7	—	313.6	316.9	—	2077.0
単位容積質量(kg/m <sup>3</sup> )		2360	2359	2360	2220	2240	2230	2267

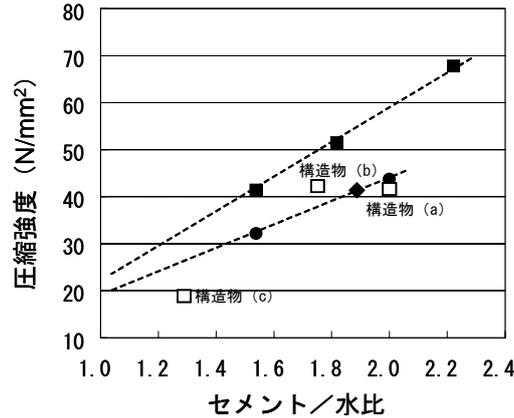
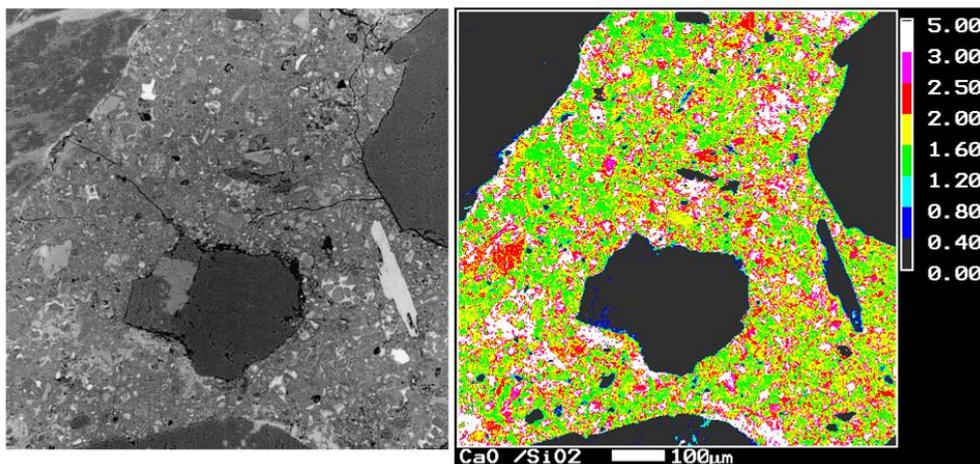


図 6.7 セメント/水比と圧縮強度の関係

#### (4) セメントペーストの EPMA マッピング分析結果

セメントペースト部の 1mm 角以下の微細な領域について、EPMA マッピング分析により CaO と SiO<sub>2</sub> のモル比（以下 CaO/SiO<sub>2</sub> モル比）の分布を測定した結果を、同じ領域の背面反射電子像（BEI）と並べて図 6.8、6.9 および 6.10 に示す。マッピング分析結果で黒～青で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 CaO/SiO<sub>2</sub> モル比は、いずれのコンクリートでも、黄緑および黄色で表示される、1.2～2.0 の範囲にあった。セメント水和物の主体であるカルシウムシリケート水和物（C-S-H）の CaO/SiO<sub>2</sub> モル比は 1.4～1.7 程度であることから、いずれのセメントペーストも、C-S-H を含むものと判断されるものの、コンクリート間の相違は明瞭に確認される。すなわち、構造物 (a) および (b) のセメントペーストと比較して、構造物 (c) の CaO/SiO<sub>2</sub> モル比は総じて低いことが明らかである。この理由は、以下のように考察される。前述の配合推定では、(c) は他の二つと比べ

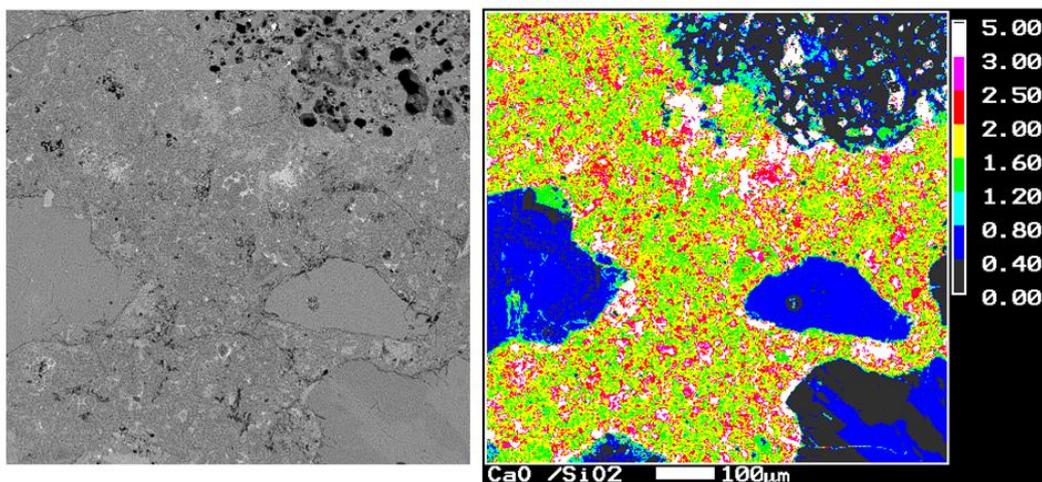


構造物 (a)

図 6.8 EPMA マッピング分析により求めた CaO/SiO<sub>2</sub> モル比の分布 ①（分析領域：800 μm × 800 μm）

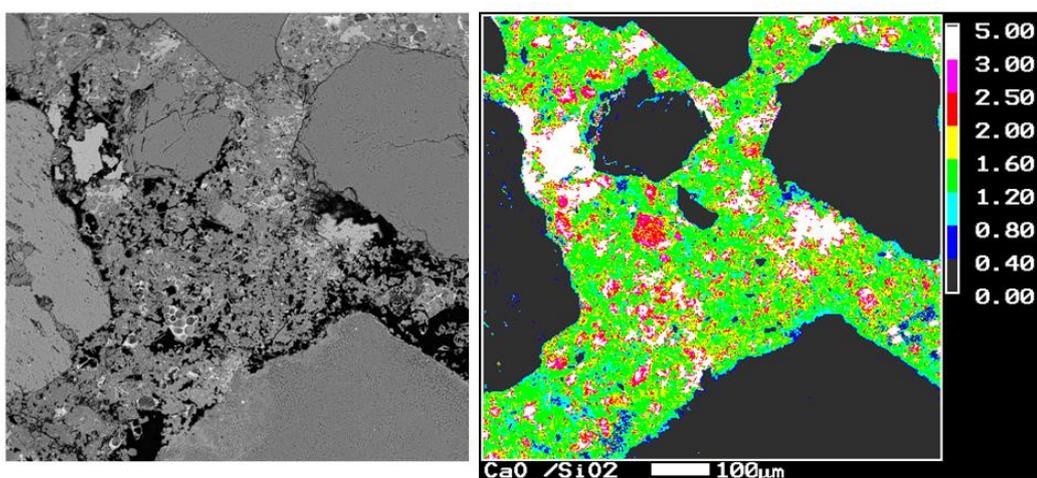
てセメント量は少なく、水セメント比は高いものであったと推測された。また図 6.10 の BEI では、(c) のセメントペースト部には暗色で観察される空隙部が他の二つより多く、ペーストと骨材の密着も悪いことが明らかである。以上のことから、(c) のセメントペーストは他の二つと比べて空疎なものであり、そのため外部からの雨水等が内部に浸透しやすく、セメントペーストの Ca 分が溶解し、その多くが失われたのではないかと考えられる。

なお、構造物 (b) の BEI において右上部に観察される、細骨材と思われる粒子の内部には、空隙が多く認められ、この粒子が多孔質なものであることが明らかである。



構造物 (b)

図 6.9 EPMA マッピング分析により求めた  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比の分布 ② (分析領域:  $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ )



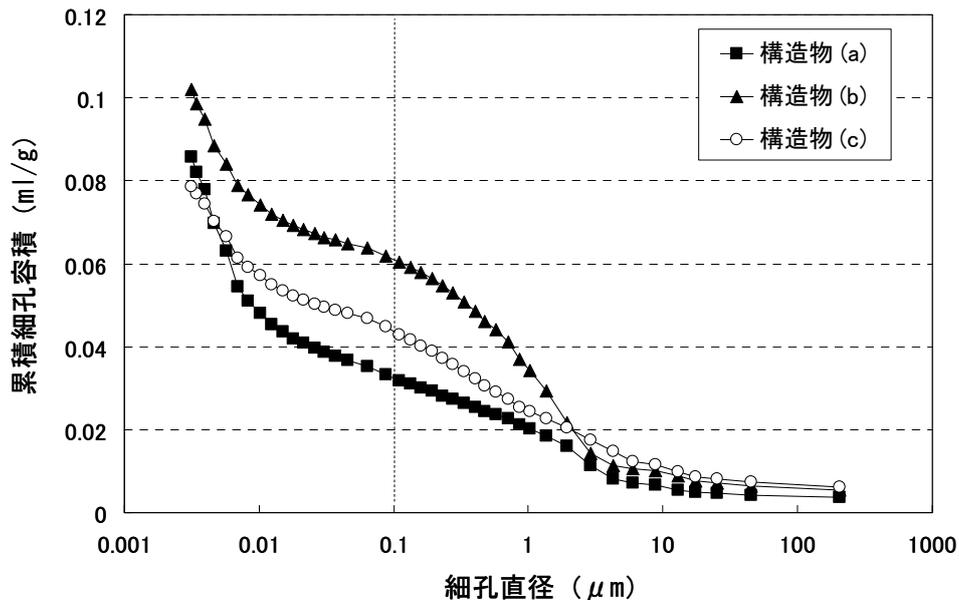
構造物 (c)

図 6.10 EPMA マッピング分析により求めた  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比の分布 ③ (分析領域:  $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ )

### (5) 細孔径分布

細孔径分布の測定結果（大径側からの累積細孔容積曲線）を**図 6.11** に示す。構造物 (a) のコンクリートは、強度や種々の耐久性と密接に関係する  $0.01\sim 1\mu\text{m}$  程度の毛細管空隙は少なく、また  $0.01\mu\text{m}$  より小径側のゲル空隙は多く、セメントの水和がよく進行した緻密なコンクリートである。構造物 (c) のコンクリートは、(a) と比較して毛細管空隙は多く、ゲル空隙は少なく、緻密さは (a) より劣るものと判断される。構造物 (b) のコンクリートは、上述の各種試験結果から、(a) と同等の緻密さを有することが予想されるが、細孔径分布の測定結果では、他の二つより空隙は多く、特に  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  の空隙が多い結果であった。これは、**図 6.9** の BEI にて確認される多孔質の骨材に起因するのではないかと考えられる。

実構造物から採取したコンクリートの細孔径分布を評価し、 $0.1\mu\text{m}$  以上の細孔の容積と圧縮強度の関係を検討した先行文献<sup>36)</sup>の結果を**図 6.12** に示す。これに、本研究の三つのコンクリートをプロットした。(a) と (c) は回帰直線に比較的近いところにプロットされたが、(b) は回帰直線から大きく乖離したところにあった。構造物 (b) の骨材内部の空隙が、その原因ではないかと考えられる。



**図 6.11** 細孔径分布の測定結果（大径側からの累積細孔容積曲線）

### 6. 3. 5 経時的変質の評価

#### (1) 中性化深さ

測定結果を**表 6.4**に示す。平均値は、構造物 (a) で4.8mm、構造物 (b) の屋内側で6.9mm、屋外側で6.4mm、構造物 (c) で21.9mmであった。**図 6.3**に示したように、長期間供用された構造物から採取されたコンクリートの中性化深さはさまざまではあるが、数十mm以上に及ぶとの事例も多い。それら

と比較して、構造物 (c) の中性化深さは同等のレベル、構造物 (a) と (b) の中性化深さはかなり小さいレベルであるといえる。構造物 (a) は石油貯留用として使われていたが、常に石油で満杯であっ

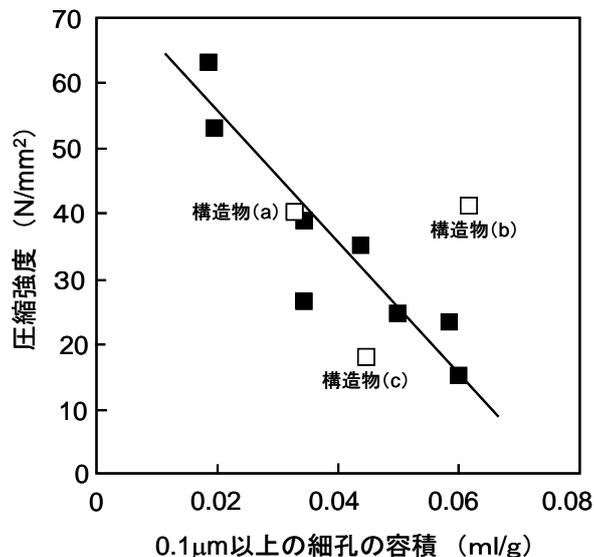


図 6.12 実構造物から採取したコンクリートの  $0.1 \mu\text{m}$  以上の細孔の容積と圧縮強度の関係<sup>36)</sup>

表 6.4 中性化深さの測定結果 (mm)

構造物 (a)

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
4.6	4.2	5.5	4.1	4.6	4.7	6.7	4.5	4.2	6.6
⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰	⑱	⑲	⑳
4.7	3.5	3.5	4.7	5.9	4.0	2.9	3.8	5.4	8.3

平均 : 4.8mm ( $\sigma=1.25$ )

構造物 (b)

屋内側	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
	6.0	10.0	5.5	15.0	4.0	4.0	4.0	7.0
屋外側	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
	9.0	11.0	11.0	2.0	1.0	5.5	7.0	5.0

屋内側平均 : 6.9mm ( $\sigma=3.59$ )、 屋外側平均 : 6.4mm ( $\sigma=3.55$ )

構造物 (c)

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
12.0	10.0	8.0	8.0	29.0	29.0	43.0	36.0

平均 : 21.9mm ( $\sigma=5.00$ )

た訳ではなく、コアを採取した比較的高い位置では、空気と接する時間も長かったと考えられる。また構造物 (b) は海拔約90mに位置し、風雨に曝される時間は比較的長かったと考えられる。これら暴露環境を考慮すると、(a) と (b) のコンクリートは、緻密で中性化への抵抗性の大きいものであったものと推察される。

普通セメントや中庸熱セメントなどを用いた17種類の実験データに基づき求められた、水結合材比及び材齢と中性化深さの関係<sup>49)</sup>を式 (1) に示す。

$$\alpha = (-3.57 + 9.0W/B) \times \sqrt{t} \quad (1)$$

ここで  $\alpha$  : 中性化深さ (mm)、 $W/B$  : 水結合材比、 $t$  : 材齢 (年)

配合推定により求めた各コンクリートの $W/B$ の推定値と $t$ を式 (1) に代入して求めた材齢と中性化深さの関係を図6.13に示す。 $W/B$ は表6.1に示した二つの値、すなわち使用されたセメントの $CaO$ 値をEPMAマッピング分析法による実測値として推定した値と、昭和10年代のポルトランドセメントの一例である65%<sup>42)</sup>として推定した場合の両方を用いた。図6.13では前者を□、後者を■で表示した。○で表示した中性化深さの実測値のうち、構造物 (a) については、材齢を竣工から樹脂被覆材が塗布されるまでの期間である43年としてプロットした。

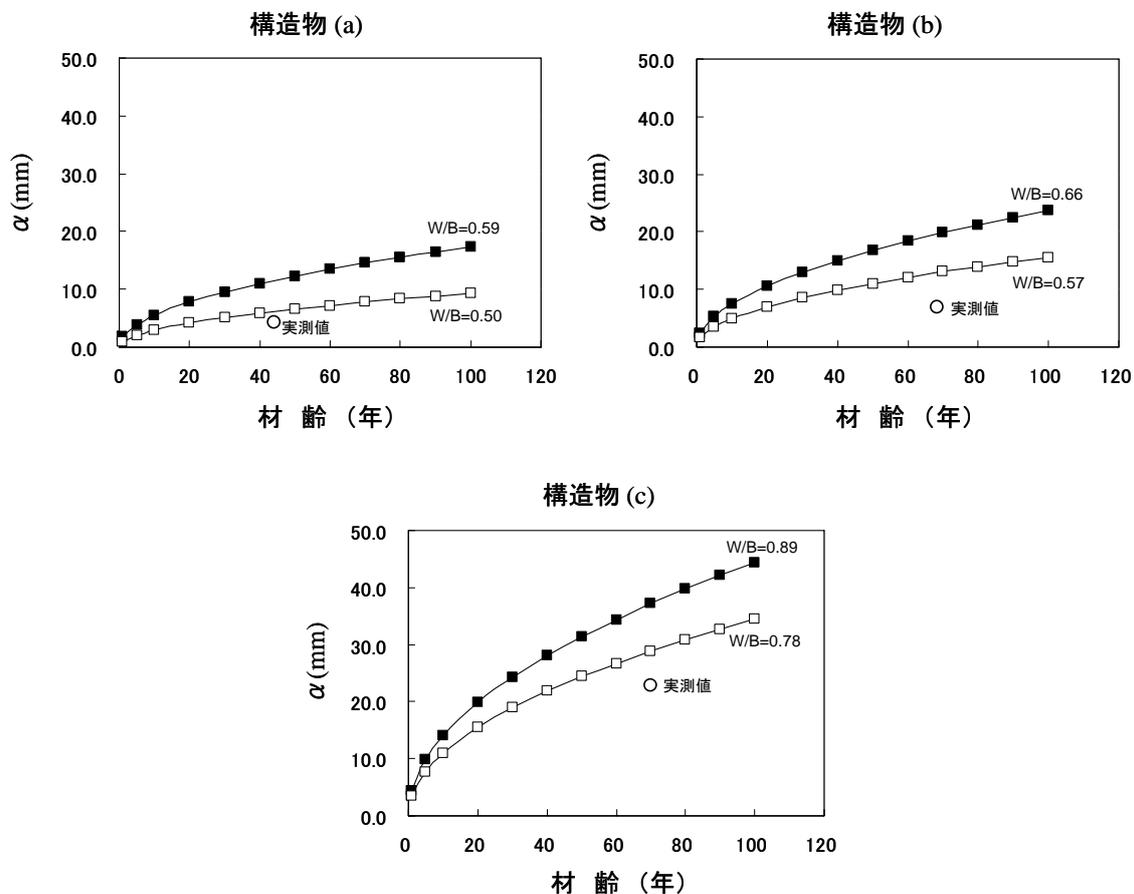


図 6.13  $\sqrt{t}$  式による中性化深さ予測曲線と実測値

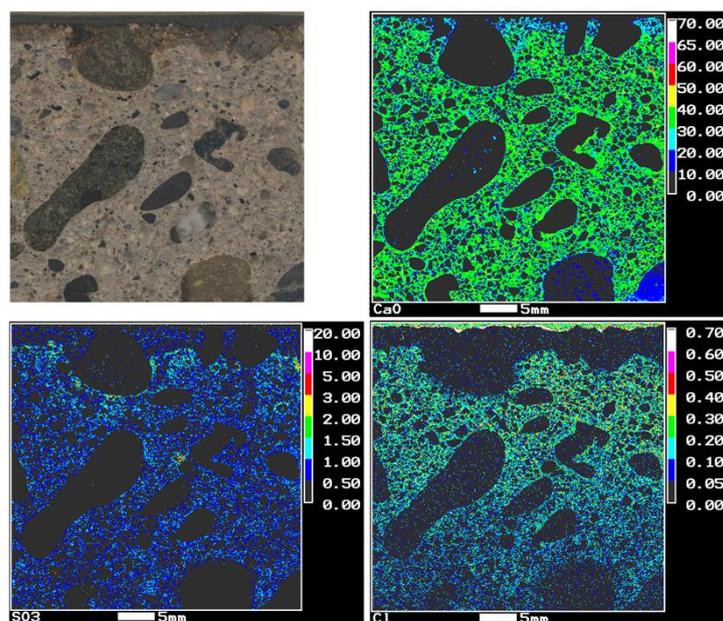
いずれの構造物でも実測値(○)は、昭和10年代のセメントの組成から推定したW/Bを用いた曲線(■)からは大きく乖離していた。しかし、セメントのCaOをEPMAマッピング分析による実測値として推定したW/Bを用いた曲線(□)との乖離は小さかった。このことは、配合推定において、セメントのCaO値にEPMAマッピング分析による実測値を用いることで、推定の精度が向上することを示すものと考えられる。使用されたセメントや骨材の組成は、配合推定を行う上で重要な数値でありながら、実際には記録として残されていないことが多く、ほとんどの場合、文献等から得られる仮の数値が用いられる。従来よりこれは配合推定の誤差要因の一つであった。EPMAによる推定法の確立により、セメントのCaO値に実測値を用いた配合推定が可能となった結果、水セメント比、および水セメント比と密接に係る各種耐久性能の予測の信頼性が向上するものと期待される。

## (2) SとClの濃度分布

マッピング分析結果を図6.14、6.15および6.16に示す。目視観察写真(左上)とCaの濃度分布(右上)も示した。図の上端部が、採取したコアの表面(構造物(b)では屋外側の表面)に相当する。

構造物(a)のコンクリートでは、Ca、S、Clのいずれも、表面から深さ数mmの領域において、内部より濃度が低かった。目視でも、この部分の色が内部とは異なることが判る。これは中性化(炭酸化及び/またはセメント分の溶脱)した領域であると考えられる。その深さ数mmは、フェノールフタレインによる評価値とおおむね一致している。

炭酸化の進行にともない、SやClを含有する水和物等が分解され、これらの元素が濃度勾配により内部の非炭酸化領域へ移動する、いわゆる濃縮現象が知られている<sup>50)</sup>。構造物(a)のコンクリートでも、Sの濃度分布において濃縮が認められたが、その程度は小さく、炭酸化の進行度合いは大きくないと考

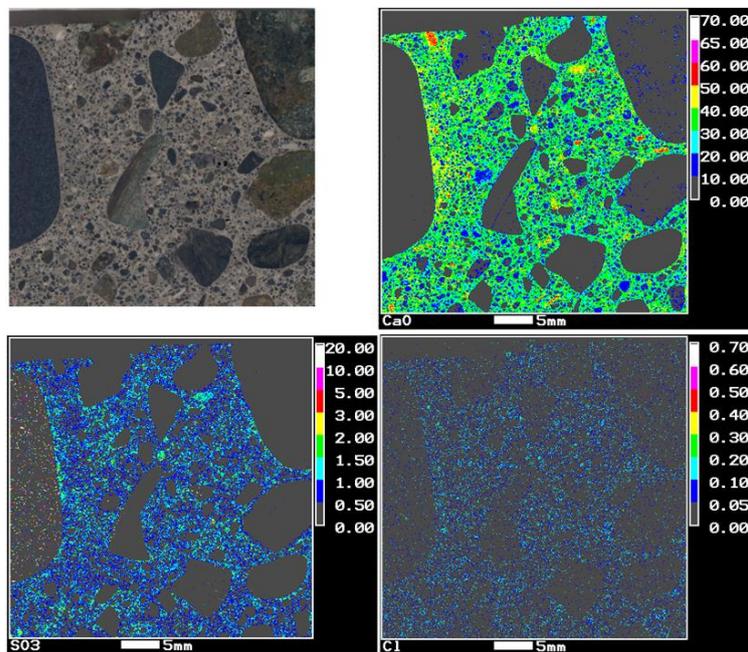


構造物 (a)

図 6.14 EPMA 面分析により求めた Ca、S、Cl の濃度分布 ① (分析領域 : 40mm × 40mm)

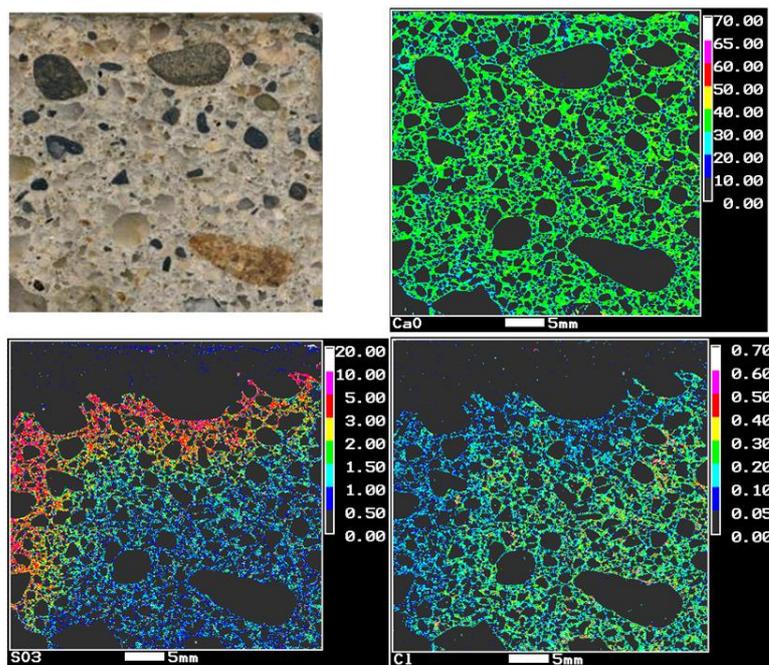
えられる。Cl濃度は非中性化領域において、外部から内部に向けて漸次低下している。海岸近くの建造物であり、飛来塩分の影響があったことを物語る。

構造物 (b) のコンクリートでは、構造物 (a) のような、表面近傍における元素濃度の低い領域は認



構造物 (b)

図 6.15 EPMA 面分析により求めた Ca、S、Cl の濃度分布 ② (分析領域 : 40mm × 40mm)



構造物 (c)

図 6.16 EPMA 面分析により求めた Ca、S、Cl の濃度分布 ③ (分析領域 : 40mm × 40mm)

められなかった。上述のように (b) の中性化の深さは (a) よりやや大きかったが、アルカリ性低下の度合いは (b) の方が (a) より小さいのではないかと推察される。(b) は (a) よりセメントに富む配合と推定されることや、現地の気象条件が関係するものと思われる。

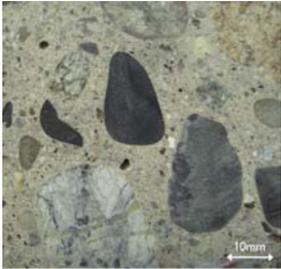
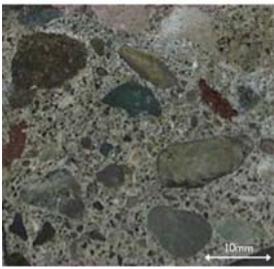
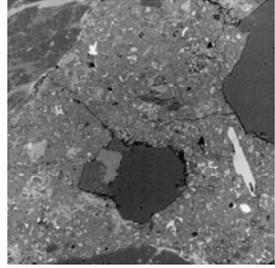
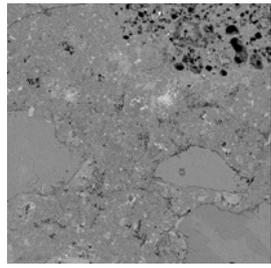
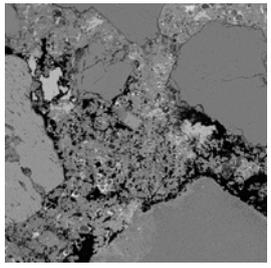
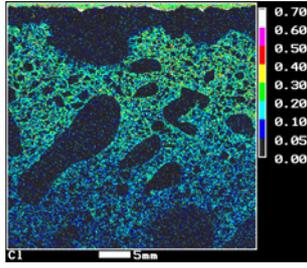
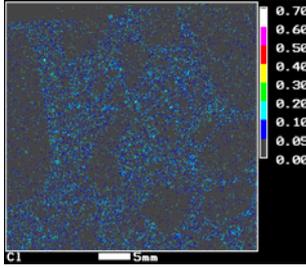
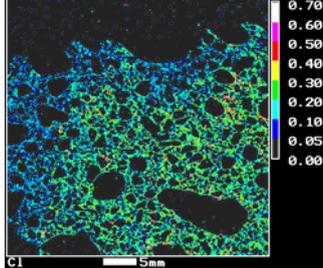
Cl 濃度は (a) より低かった。海岸線からの距離が (a) より遠いことによるものと思われる。S 濃度は総じて (b) の方が高かった。(b) では外部と内部の濃度差は小さく、比較的均一に分布していることから、外来 S の侵入よりも、始めからコンクリートに含有された S 量の相違、例えばセメント配合量の相違等に起因するものであろう。なおセメントペースト部の S 濃度は  $\text{SO}_3$  としておおむね 0.5~1.0% の範囲にある。当時のセメントの  $\text{SO}_3$  含有量は 1.0% 程度であり<sup>42)</sup>、これと前述した水セメント比の推定値を考慮すると、測定結果は妥当な値といえることができる。

構造物 (c) のコンクリートでは、表面付近の S、Cl の濃度は非常に低く、その内部に、特に S の濃度が非常に高い領域が認められる。これは、炭酸化による S の濃縮によるものと考えられ、他の二つと比べて炭酸化が進んでいることを示す。Cl は、炭酸化領域を除き、表面から深さ 40mm までの領域のペーストの全てにおいて認められ、構造物 (a) のように、内部に向かって漸次濃度が低下する様子は確認できなかった。マッピング分析を実施した領域よりも内部まで Cl が浸入しているものと考えられる。構造物 (c) は、(a) よりも海岸からの距離が遠いにもかかわらず、Cl の浸入が深いのは、緻密さが (a) より劣ることによるものと考えられる。

### 6. 3. 6 三つのコンクリートの初期性状と経時的変質の比較

本節で明らかにされた三つのコンクリートの性状を表 6.5 にまとめる。初期性状が経時的変質にとって重要であることを物語るものと考えられる。

表6.5 三つのコンクリートの初期性状と経時的変質の比較

	(a)	(b)	(c)
断面の状態 (目視)			
断面の状態 (電顕)			
W/C推定値	0.50	0.57	0.78
圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	40.6	41.6	18.8
中性化深さ (mm)	4.8	屋内側 6.9、屋外側 6.4	21.9
塩素浸透状況 注) 海岸からの距離 (a) 200m (b) 400m (c) 700m			

## 6. 4 きわめて過酷な環境に曝された構造物のコンクリートの評価

### 6. 4. 1 調査の対象としたRC建築物

調査対象のRC建築物は広島県立広島商業高校の校舎である<sup>51)</sup>。1934年（昭和9年）に竣工し、2004年（平成16年）まで供用された後、解体された。広島市中区の広島湾河口に近い天満川沿いにあり、原爆の爆心地より南西2.88kmに位置していた。一部に塔屋を有する3階建てであり、建築面積1509m<sup>2</sup>、延床面積は4802m<sup>2</sup>であった。

### 6. 4. 2 コア採取の概要

1、2、3階、屋上および基礎部より、柱、壁、梁、床から79本のコアを採取した<sup>51)</sup>。本研究ではそれらのうち、原爆の影響が最も大きかったと判断された、爆心地側の2階の梁から採取したコア（以下、2階・梁）と、地中にあり比較的影響の小さかったと思われる基礎コンクリートから採取したコア（以下、地中・基礎）を対象とした。コアの外観を図6.17に示す。直径は10cmである。採取は2004年（平成16年）に実施され、その時点でのコンクリートの材齢は70年である。採取後、評価試験に供するまでは、顕著な変質が進まないよう、常温の室内に保管した。端部に厚さ20～50mmのモルタルのあるコアがあり、1984年（昭和59年）以降の改修工事において施されたものと思われる<sup>51)</sup>。分析評価において、これらはすべて排除した。



図 6.17 採取されたコンクリートコアの外観

### 6. 4. 3 評価項目と方法

長軸方向に切断して得られたコア端部の断面を図6.18に示す。右側が端部に相当する。端部側のセメントペーストが赤味を帯び、明灰色の内部側とは質の異なることが、目視により明らかであった。両者の境界を点線で示した。赤味を帯びた領域は、2階・梁では地中・基礎より大きく、5～10cmを越えていた。評価は、端部の変色部分と内部の非変色部分のそれぞれについて実施することとした。

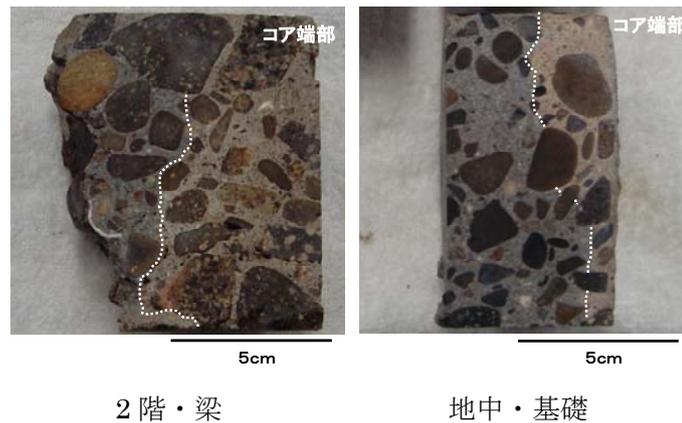


図 6.18 コンクリートの切断面

#### (1) 粉末X線回折試験

コンクリートの一部を採取し、ハンマーで砕いた。粗骨材を除去し、目開き $70\mu\text{m}$ の篩で細骨材をできるだけ除去した。これをめのう乳鉢中でよくすりつぶし、粉末X線回折（以下XRD）測定に供した。装置はPANalytical製X'Pert PRO MPDを用いた。測定条件は管球Cu、管電圧45kV、管電流40mA、ステップ $0.033^\circ$ 、スキャン速度 $12.36^\circ/\text{分}$ とした。

#### (2) 示差熱分析

(1)と同様の試料を示差熱分析（以下、DTA）に供した。装置は理学電気製TAS200を用いた。測定条件は温度範囲 $25\sim 1000^\circ\text{C}$ 、昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、試料重量：約50mgとした。

#### (3) 配合の推定

コア内部側の変色の見られない部分から、できるだけ多量のコンクリートを採取し、セメント協会法<sup>4)</sup>に従い配合推定に供した。

#### (4) 水銀圧入法による細孔径分布の評価

コンクリートの一部を採取し、ニッパーで数mm角に割裂した。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（以下、MIP）により細孔径分布を測定した。装置は島津製作所製AutoPoreIV9520を用いた。水銀圧入のため加える圧力は $3.448\text{kPa}\sim 413.7\text{MPa}$ とした。

#### (5) 電子線マイクロアナライザーによる観察と分析

コアを長軸方向に二分割し、その切断面から、コンクリートの表面を含む $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 10\text{mm}$ の板状試料を採取した。その一面を研磨し、電子線マイクロアナライザー（以下、EPMA）により組成像（以下、BEI）観察と元素マッピング分析を行なった。装置は日本電子製JXA-8200を用いた。BEI観察の条件は、加速電圧15kV、試料電流 $1\times 10^{-9}\text{A}$ とした。元素マッピング分析の条件は、分析領域が $800\mu\text{m}\times 800\mu\text{m}$ の場合は、加速電圧15kV、試料電流 $5\times 10^{-8}\text{A}$ 、測定時間40msec/ピクセル、プローブ径 $1\mu\text{m}$ 、ピクセルサイズ $2\mu\text{m}$ 、ピクセル数 $400\times 400$ とし、分析領域が $40\text{mm}\times 40\text{mm}$ の場合は、試料電流 $1\times 10^{-7}\text{A}$ 、プローブ径 $50\mu\text{m}$ 、ピクセルサイズ $100\mu\text{m}$ 、その他の条件は上述と同様とした。

## (6) 電気炉加熱による変質の観察

非変色部分から厚さ約7mm、一辺が4～5cmの小片を採取し、電気炉中で一定時間加熱した後、常温近くまで冷却し、セメントペーストの色調を観察するとともに、硬度を測定した。加熱は300℃から始め、100℃ずつ上昇させ、最高で900℃とした。加熱時間は各温度とも10分間とした。色調は目視により、硬度はモース式硬度計により評価した。

### 6. 4. 4 初期性状の推測

変色部、非変色部のそれぞれを分析評価した。またコアの内部にあり、原爆の影響が小さかったと考えられる非変色部の分析結果から、コンクリートの初期性状を推察した。

#### (1) 配合推定

結果を表6.6に示す。推定に必要な数値である、コンクリートに使用されたセメントの化学組成は、ig.lossには昭和10年代のポルトランドセメントの一例である0.6%<sup>42)</sup>を、CaOには第4章で確立したEPM Aマッピング分析法による実測値として2階・梁：59.0%、地中・基礎：57.1%を用いた。同じく推定に必要な数値である、コンクリートに使用された骨材の化学組成は、全国の骨材の平均値であるinsol=95.2%、ig.loss=1.2%およびCaO=0.4%とした<sup>41)</sup>。

2階・梁、地中・基礎、それぞれの単位水量は161および151kg/m<sup>3</sup>、単位セメント量は171および269kg/m<sup>3</sup>、単位骨材量は1942および1962kg/m<sup>3</sup>であり、水セメント比は0.94および0.56と推定された。前述のように、明治期終盤の鉄筋構造の導入に伴い、建築用コンクリートの軟練り化が進み<sup>9)</sup>、本研究のコンクリートが製造された昭和初期、水セメント比は現在より高めであったものと考えられる。図6.1に表示した、明治から昭和初期に建設された構造物のコンクリートの水セメント比（配合推定値）は、低いものは0.4程度<sup>12)</sup>、高いものは0.9程度<sup>21)</sup>であった。これらを考慮すると、地中・基礎の水セメント比はあまり高くないが、2階・梁は当時のコンクリートとしてもかなり高い値であったといえる。

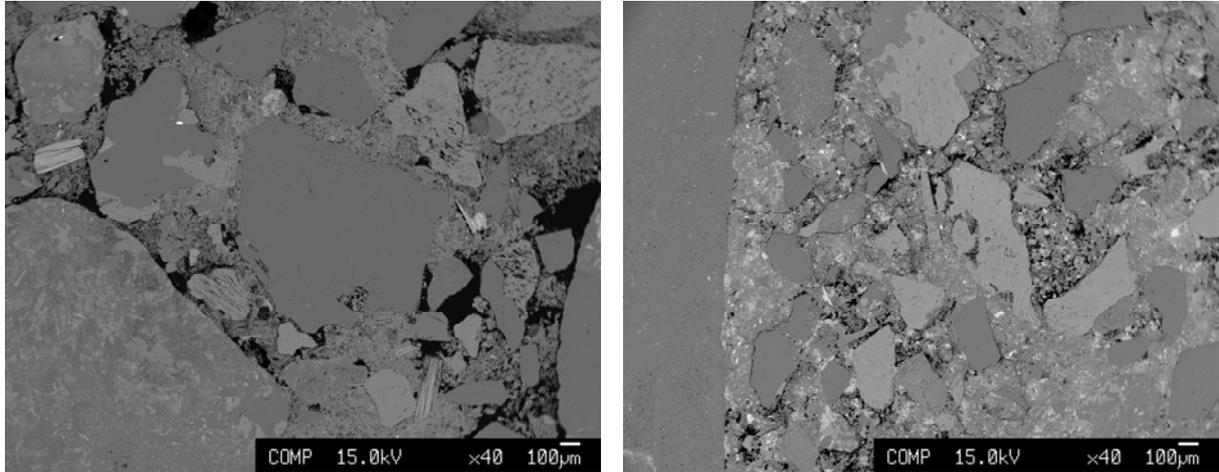
表 6.6 コンクリートの配合推定結果

	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			W/C
	水	セメント	骨材	
2階・梁	161	171	1942	0.94
地中・基礎	151	269	1962	0.56

#### (2) 研磨面の BEI 観察

研磨面のBEIを図6.19に示す。多角形の粒子は骨材、その間はセメントペーストである。骨材は、その大きさから、細骨材と判断される。2階・梁では細骨材の周囲に空隙が多い様子が認められる。採取

したコアの多くには、目視でも確認できるような粗骨材とセメントペースト間の空隙が認められた<sup>5)</sup>が、BEI観察によると、細骨材の周囲も同様であることが明らかであり、コンクリートの充填が十分ではなかったことを推察させる。ただし地中・基礎では、このような骨材周囲の空隙は、2階・梁と比べて少なかった。



2階・梁

地中・基礎

図 6.19 コンクリートの研磨面の背面反射電子像 (BEI)

### (3) 細孔径分布

細孔径分布の測定結果を、大径側からの累積細孔容積として図6.20に示す。■および●で表示した非変色部の試料と比較すると、累積総容積は2階・梁は0.1249ml/g、地中・基礎は0.0838ml/gであり、後者の方が少なかった。特に0.1 $\mu$ mより大径側において、地中・基礎の空隙が少ない。この領域の空隙は、主として水和物粒子の間隙やセメントペーストと骨材の界面に存在する毛細管空隙に相当するもので

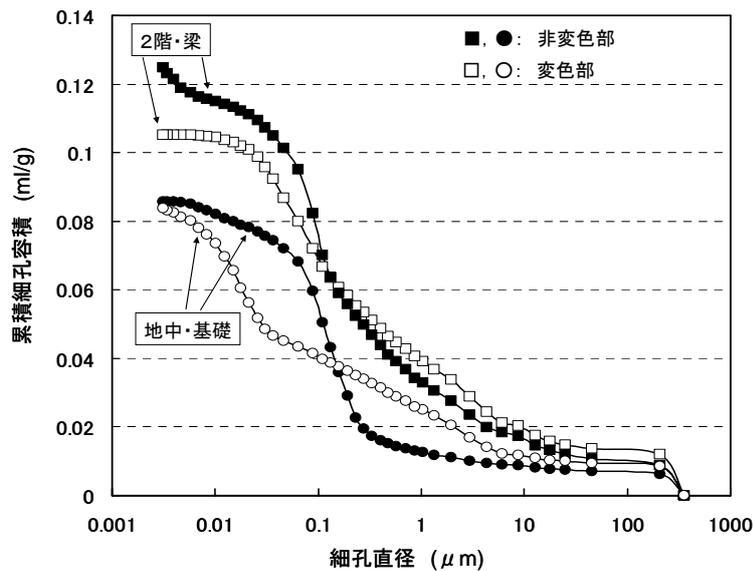


図 6.20 細孔径分布の測定結果 (大径側からの累積細孔容積曲線)

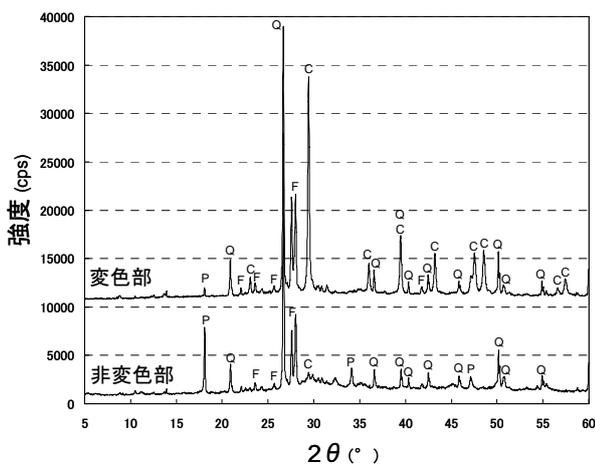
ある。また図6.19に示した、セメントペーストが不十分な箇所の空隙の一部も該当すると考えられる。□および○で表示した変色部の試料は、非変色部の試料と比べ、毛細管空隙に相当する領域の空隙量が多く、 $0.01\mu\text{m}$ 未満の空隙は少ない。 $0.01\mu\text{m}$ 未満の空隙は、C-S-Hの層間に存在するゲル空隙であり、炭酸化によりC-S-Hが分解したため、減少したものと考えられる。ただし地中・基礎では、ゲル空隙の減少は、2階・梁ほど明らかではなかった。

以上のように、配合推定、BEI観察、細孔径分布のいずれでも、2階・梁と比べて地中・基礎の方が緻密であったことを示す結果が得られた。二つのコンクリートの性状に、施工当初から差異があり、地中・基礎の方が良好なものであったことを示す結果である。

#### (4) XRDおよびDTAによる分析

地中・基礎の変色部と非変色部のXRDおよびDTAの結果を図6.21および図6.22に示す。XRDにおいて、非変色部には明瞭に認められるポルトランドイト (Portlandite、図中のP) のピークが、変色部ではごく小さくしか見られない。逆にカルサイト (Calcite、図中のC) のピークは、変色部で大きく非変色部では小さい。DTAでは、非変色部において、常温から $300^{\circ}\text{C}$ 付近までおよび $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ 付近における吸熱現象が明瞭である。これらはセメントの水和物やポルトランドイトの脱水によるものであり、その存在を表すが、変色部ではそれらはごく小さく、かわりに $750\sim 850^{\circ}\text{C}$ 付近のカルサイトの脱炭酸による吸熱現象が明瞭である。これらのことから、変色部では、水和セメントの炭酸化が大きく進んでいることが明らかである。

以上の結果は、1階・梁から採取したコンクリートの試験結果<sup>51)</sup>とほぼ同様であり、原爆による熱の作用によるものと考えられる。地上にあったコンクリートのみならず、地下のコンクリートにも原爆による熱の影響があったことを証明する事実である。



P: ポルトランドイト ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), C: カルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ),  
Q: 石英 ( $\text{SiO}_2$ ), F: 長石類 ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{SiO}_2$  and so on.)

図 6.21 粉末 X 線回折試験結果 (地中・基礎)

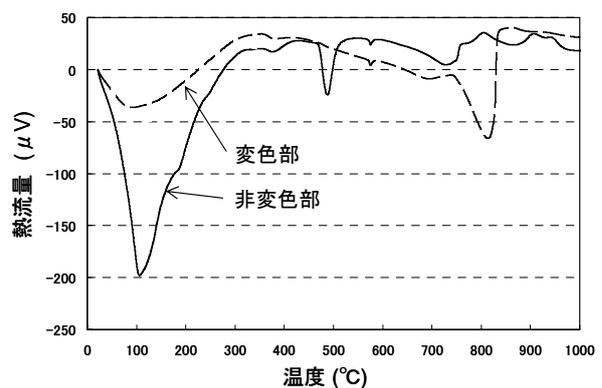


図 6.22 示差熱天秤分析結果 (地中・基礎)

## 6. 4. 5 原爆投下時の高温暴露による変質の評価

### (1) コア表面から深さ 40mm までのマッピング分析

2階・梁と地中・基礎のコアの表面から深さ40mmまでの領域の、Ca、S、Cのマッピング分析結果（CaO、SiO<sub>2</sub>およびCとしての質量%）を図6.23に示す。目視観察写真（左上）も示した。図の上側がコア表面である。地中・基礎では、表面側に赤味を帯びた領域が見られ、そのセメントペーストでは、内部に比べてCの濃度は高く、CaとSの濃度は低かった。S濃度は変色部と非変色部の境界付近で明らかに高く、それより内部ではおおむね一様であった。これらは炭酸化により説明することができ、Cの高濃度は炭酸化の進行、Sの分布についてはエトリンガイトなどの硫酸塩の炭酸化による分解と濃度勾配による非炭酸化領域への移動<sup>50)</sup>によるものと思われる。

2階・梁では、地中・基礎のような変色部と非変色部の境界は認められず、観察視野内のほぼ全面が赤味を帯び、セメントペースト部の各元素の濃度はおおむね一様であった。6. 4. 3にも記したように、2階・梁の変色部は表面から5~10cmに達しており、地中・基礎と比べて原爆熱の影響が甚大であったことを示す。

### (2) 変色部と非変色部の BEI 観察とマッピング分析

2階・梁と地中・基礎の変色部および非変色部における800μm×800μmの領域のCaOとSiO<sub>2</sub>のマッピング分析結果（CaOおよびSiO<sub>2</sub>としての質量%）を図6.24に示す。CaOとSiO<sub>2</sub>のモル比（CaO/SiO<sub>2</sub>）および同じ領域のBEIも表示した。

セメントペーストの緻密さに明らかな差異があることが、BEIにより確認される。変色部では、いずれのコンクリートにも、暗く観察される空隙の部分が多く認められ（あるいはペースト全体が暗く観察さ

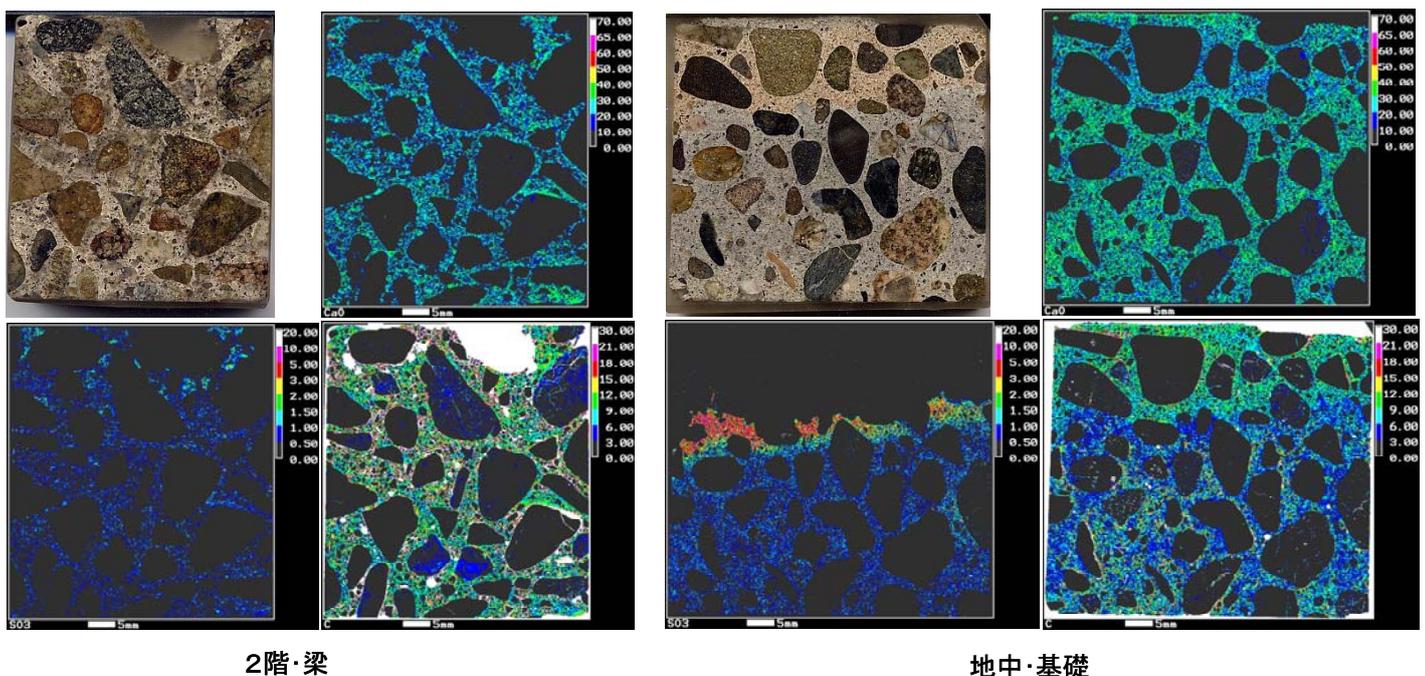


図 6.23 EPMA マッピング分析による CaO、SO<sub>3</sub>、C の濃度分布測定結果(分析領域：40mm×40mm)

れ)、疎な組織になっていることが明らかである。非変色部は変色部と比較して空隙は少なく緻密であり、また2階・梁より地中・基礎の方が緻密であった。Ca、SiのいずれもBEIで観察される緻密さに対応し、緻密なものほど全体的にセメントペーストにおける濃度は高かった。疎なものでは黒色で表示される、きわめて低濃度の部分が多く認められた。セメントの水和により主として生成するカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比の値は1.4~1.7程度であるが、セメントペースト部分のマッピング分析値がこれに近い範囲にあるのは地中・基礎の非変色部のみであり、ほかの試料はいずれも白色で表示される、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が3を超える部分が多かった。

CaとSiの濃度低下はセメント分の溶脱を、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比の増大は炭酸化の進行をそれぞれ示すも

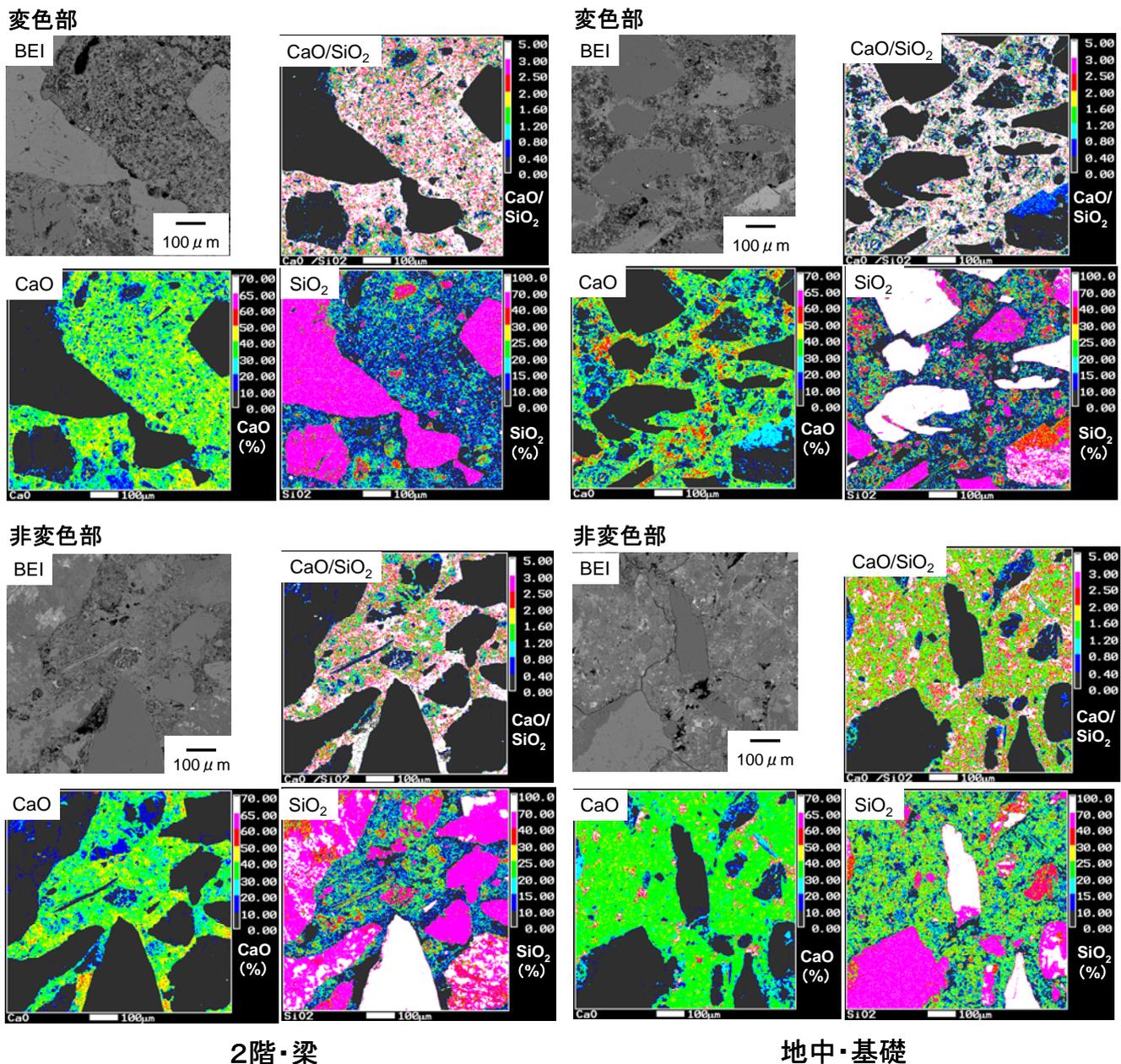


図 6.24 EPMA マッピング分析による CaO、SiO<sub>2</sub>、CaO/SiO<sub>2</sub>(モル比)の分布測定結果 (分析領域 : 800 μm × 800 μm)

のと解釈される。原爆の熱によりセメント水和物が分解し、セメントペーストの組織が空疎となったことにより、炭酸化や溶脱が進行しやすくなったことが推察される。

### (3) 非変色部の電気炉加熱による変質の観察

加熱前および700°Cで加熱後のコンクリート小片の外観を図6.25に示す。加熱によりセメントペーストの色調は明らかに変化し、赤みを帯びた。色調変化は2階・梁では300°Cで、地中・基礎では400°Cで明確に視認できるようになった。変色は、2階・梁の方がやや強かった。コンクリートは熱を受けると変色し、300°C以上ではピンク色となることが知られており<sup>52)</sup>、本研究の結果もこれと一致した。

コンクリート小片のセメントペースト部分のモース硬度を表6.7に示す。モース硬度は、最も柔らかい滑石（硬度1）から最も硬いダイヤモンド（硬度10）まで、10種類の鉱物を標準とし、それらを対象物に当て、その硬さを評価するものである。ほぼ同等の硬さと判断される（すなわち、対象物は傷つかず鉱物も削られない）鉱物の硬度により、あるいは対象物に傷がつく、つかないの境界となる二つの鉱物の硬度により表

される。例えば長石（硬度6）と同等の硬さであれば6、長石では傷つかず石英（硬度7）で傷のつく硬さならば6・7とする。数値が大きいほど硬いことを表す。加熱前、2階・梁の硬度は変色部、非変色部ともに方解石と同等の3、地中・基礎は方解石と螢石（硬度4）の間であった。加熱によりいずれも硬度は低下した。2階・梁の方が、わずかではあるが、より低い温度から低下する傾向が見られた。800°C以上では、いずれも滑石よりは硬いが石膏（硬度2）よりも柔らかい硬度となり、指で破断できるほど脆弱となった。前述の電気炉加熱試験で確認された、加熱による色や硬度の変化が2階・梁の方がやや大きかったことも、初期性状の差異に起因するものと考えられる。施工当初の性状と供用中の暴露環境により、両者の変質の程度に差異が生じたものと推察される。

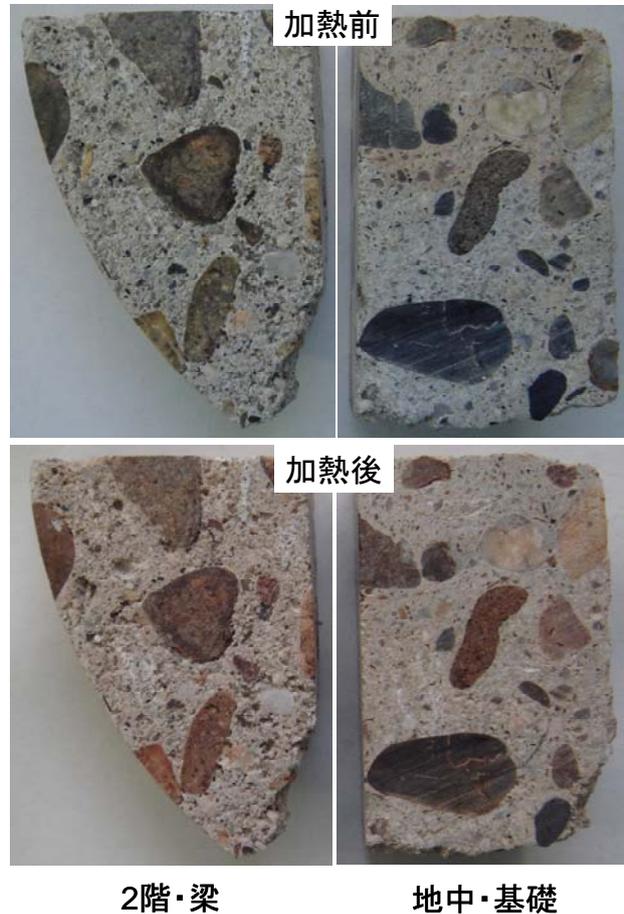


図 6.25 加熱前および 700°C で 10 分間加熱後のコンクリートの切断面

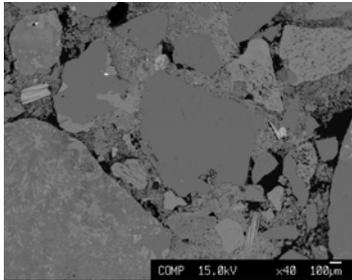
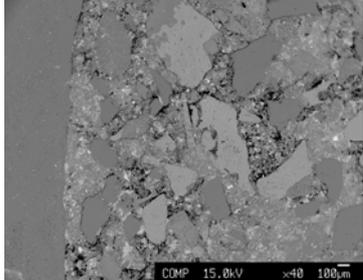
表 6.7 コンクリートのセメントペースト部分のモース硬度測定結果

		モース硬度		
		2 階・梁	地中・基礎	
加熱前	非変色部	3	3-4	
	変色部	3	3-4	
加熱後	加熱 温 度	300℃	3	3-4
		400℃	3	3
		500℃	3	3
		600℃	3	3
		700℃	2-3	3
		800℃	1-2	1-2
		900℃	1-2	1-2

#### 6. 4. 6 二つのコンクリートの初期性状と経時的変質の比較

2 階・梁と地中・基礎のコンクリートの性状を表 6.8 にまとめる。前節の三つのコンクリートと同様に、初期性状が経時的変質にとって重要であることがうかがえる。

表6.8 2階・梁と地中・基礎のコンクリートの初期性状と経時的変質の比較

	2階・梁	地中・基礎
断面の状態（目視）	 <p>コア端部</p> <p>5cm</p>	 <p>コア端部</p> <p>5cm</p>
断面の状態（電顕）	 <p>COMP 15.0kV x40 100µm</p>	 <p>COMP 15.0kV x40 100µm</p>
W/C推定値	0.94	0.56
700°Cで10分間の加熱による変色		

## 6. 5 第6章のまとめ

昭和初期に建造された複数の構造物から採取したコンクリートの性状を評価し、以下の結果を得た。

(1) 昭和初期に建造され、竣工から70年を経た二つの構造物のコンクリートはいずれも、充てん不良箇所は見られず、よく締め固められた密実なものであり、ていねいに打ち込まれたことが推察された。水セメント比の推定値は、当時のコンクリートとして高くはなく、力学的性質は低いレベルではなかった。中性化深さは表面から数mm程度と小さく、外来元素の浸透は顕著ではなかった。

(2) 同じ時代に建造されたもう一つの構造物のコンクリートは、ペースト/骨材界面などに空隙が多く見られ、水セメント比の推定値は高く、力学的性質は当時としては中程度であるが、上記二つと比べ

ると劣っていた。中性化深さは表面から数mm～数十mm程度と上記二つより大きく、Clの浸透は上記二つより進んでいると判断された。

(3) 従来は配合推定法における誤差要因の一つであった、コンクリートに使用されたセメントの化学組成（CaO含有量）は、第4章で述べたEPMAマッピング法で実測することが可能であり、その結果、水セメント比、および水セメント比と密接に関係する各種耐久性能の予測の信頼性が向上することを、中性化を実例として実証した。

(4) 昭和初期に広島市に建設され、原爆投下時にも供用されていたRC建築物のコンクリートには、採取した部位により、その性状に明らかな差異が認められた。いずれもコアの端部に、著しく炭酸化が進行し、明らかに変色した領域が認められたが、その領域は、2階・爆心地側の梁のコンクリートの方が、地中の基礎部のコンクリートより大きかった。

(5) 内部側の変色していない部分の電子顕微鏡観察、EPMAマッピング分析、細孔径分布などの評価、およびコア全体の配合推定により、二つのコンクリートにはその初期性状に明らかな差異があり、基礎部のコンクリートの方が、水セメント比の低い緻密なものであったと推察された。

(6) 以上の結果により、コンクリートの初期の性状が、経時的な変質に対して非常に大きな影響を持つことを実証した。

#### 【参考文献】

- 1) セメント協会，日本セメント技術協会：セメント工業八十年のあゆみ
- 2) セメント協会：セメントの常識，1975
- 3) セメント協会：セメントの常識，2002
- 4) 横関康祐，中曾根順一，柿崎和男，渡邊賢三：100年以上経過した地下コンクリート構造物の耐久性について，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.1，pp.251-256，1998
- 5) 鳥居和之，上田信二，西本敏晴，川村満紀：80数年経過した鉄筋コンクリートアーチ橋（石川橋）の解体調査，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.16，No.1，pp.983-988，1994
- 6) 玉井譲，佐々木孝彦，森川卓子，吉田秀司，西澤英和，谷川恭雄：90年経過したコンクリート地下柱・基礎の基本物性に関する分析調査，歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告ならびに論文報告集，pp.61-66，2006.6
- 7) 星野富夫，辻正哲，高橋茂，浅賀喜与志，中田善久，魚本健人：100年以上供用されているドックコンクリートの調査・分析事例，歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告ならびに論文報告集，pp.67-74，2006.6
- 8) 熊谷守晃，星俊彦，佐伯昇，太田利隆：50数年経過したコンクリートの物理，化学的特性と耐久性，土木学会論文集，No.686/IV-52，pp.41-54，2001
- 9) 長瀧重義：コンクリートの長期耐久性[小樽港百年耐久性試験に学ぶ]，技報堂出版，1996.8

- 10) 森茂二郎, 国広悦司: 各種セメントを用いたコンクリートの永年試験, セメント技術年報, No.27, pp.278-283, 1973
- 11) 小野義徳, 中村秀三, 大西達人: 各種セメントを用いたコンクリートの永年試験, 第 48 回セメント技術大会講演集, pp.592-595, 1994
- 12) 風間亨, 上杉忠男, 飯田勲, 守分敦郎: 明治時代に建造されたコンクリート製港湾構造物の耐久性について, 土木学会第 45 回年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.466-467, 1990
- 13) 喜多達夫, 前田照信, 福留和人: 旧豊多摩監獄の解体調査 - (その 2) コンクリートの耐久性について -, 間組研究年報, pp.289-292, 1984
- 14) 福留和人, 喜多達夫, 前田照信: 約 70 年を経過したコンクリート構造物の耐久性調査, 土木学会年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.55-56, 1984
- 15) 澤村勇雄: 旧能取岬燈台のコンクリート調査, セメント工業, No.170, pp.2-6, 1981
- 16) 守分敦郎, 伊坂健二, 福手勤, 羽淵貴士: 70 年以上経過した鉄筋コンクリート構造物の干満帯および海中部における耐久性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.829-834, 1997
- 17) 大野惣平, 山崎和夫, 浅岡宣明, 小石川功: 長年月経過した鉄筋コンクリート杭および木杭の性状, 土木学会年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.59-60, 1984
- 18) 寺井達夫: 黎明期の鉄筋コンクリート構造 武蔵大学本館一部解体調査(上), 施工, No.87, pp.67-77, 1981
- 19) 日本セメント株式会社中央研究所: 長年月を経た鉄筋コンクリート構造物の劣化調査報告, セメント工業, No.188, pp.12-19, 1985
- 20) 山本努, 松川俊介: 建設から 75 年経過した開削 SRC トンネルの調査・診断, トンネル工学報告集, 第 15 巻, pp.395-402, 2005
- 21) 吉岡昌洋, 古賀一八, 山辺智典: 築 72~77 年の RC 倉庫群および事務所の劣化調査 (その 1. 当時の施工状況), 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1 材料施工, pp.629-630, 2002
- 22) 芝浦工業大学建築工学科材料研究室, 日本セメント株式会社中央研究所: 半世紀経過 RC 建物の解体調査報告 - 旧浅野総一郎邸について -, セメント工業, No.181, pp.15-26, 1983
- 23) 依田彰彦: 60 年経過した RC 造事務所の耐久性調査, 建築保全, No.51, pp.62-66, 1987
- 24) 小嶺啓蔵, 鶴田浩章, 高場正富, 真崎洋三: 60 年間供用されたコンクリート橋の材料調査について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.1, pp.571-576, 2000
- 25) 依田彰彦, 横室隆: 65 年経過した RC 造庁舎の耐久性調査, 足利工業大学研究集録, 第 40 号, pp.53-58, 2006
- 26) 東武鉄道株式会社, 前田・戸田・住友共同企業体, 財団法人建材試験センター: 100 年経たレンガ橋の調査結果, 建築仕上技術, pp.41-47, 1996.5

- 27) 杉原伸泰, 中村聖三, 中原智法, 高林和生, 山尾敏孝: 現存する日本最古の鋼鉄桁道路橋 明治橋の構造・材料調査, 土木史研究 講演集, Vol.25, pp.263-271, 2005
- 28) 川上英男, 脇敬一: 長期材齢コンクリートの調査研究 (20 福井市足羽浄水場), 福井大学工学部研究報告, 第 38 巻, 第 1 号, pp.15-22, 1990.3
- 29) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (6 福井県庁舎本館), 福井大学工学部研究報告, 第 28 巻, 第 2 号, pp.269-282, 1980.9
- 30) 大内一之, 八十島治典, 袴谷秀幸: 大正末期と昭和初期に建設された建物の耐久性調査, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1 材料施工, pp.633-634, 2002
- 31) 阿部道彦, 橋本勇二, 藤村成夫: 函館西高等学校旧校舎のコンクリートと鉄筋について, 北海道立寒地建築研究所 昭和 58 年度調査研究報告集, pp.181-184, 1984
- 32) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (10 福井大学旧講堂), 福井大学工学部研究報告, 第 32 巻, 第 1 号, pp.17-34, 1984.3
- 33) 武井一夫, 佐藤真一郎, 新林実, 中川三夫: 昭和初期の建物のコンクリート圧縮強度を調査して, とびしま技報 建築, No.8, pp.154-160, 1981
- 34) 瀬崎正博, 磯田節子: 大正・昭和初期の RC 造建築の鉄筋とコンクリートの強度について - 熊本市における 3 つの近代建築の調査結果 -, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1 材料施工, pp.753-754, 2000
- 35) 迫田恵三, 渡邊晋也, 斯波明宏, 樋口正典: 70 年経過した鉄筋コンクリート橋の耐久性調査, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.419-425, 2006
- 36) 津崎淳一, 田中斉, 加藤淳司, 塩谷智基, 高桑信: 64 年経過したコンクリートと鉄筋の物性及び AE による健全性評価, とびしま技報 土木, No.50, pp.78-85, 2000
- 37) 巖文成, 徳田京誠: 旧函館裁判所の解体に伴うコンクリートの調査結果について, 昭和 59 年度建設省技術研究会営繕部会報告, pp.160-165, 1985
- 38) 長谷川高司, 小谷内史義, 菊田悦二, 熊谷守晃: 初代十勝大橋の解体調査 - コンクリートの長期耐久性に関する調査研究 -, 建設省技術研究会報告, pp.83-86, 1999
- 39) 森弥広, 宇野祐一, 小林一輔: 鉄筋コンクリート貨物船「武智丸」に関する調査報告, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.25, No.2, pp.1939-1944, 2003
- 40) 川上英男: 長期材齢コンクリートの調査研究 (12 昭和初期の学校建築・その 1), 福井大学工学部研究報告, 第 35 巻, 第 1 号, pp.55-68, 1987.3
- 41) セメント協会・コンクリート専門委員会: 硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告, セメント協会, 1967
- 42) 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

- 43) 土木学会：鉄筋コンクリート標準示方書，1931
- 44) 土木学会：鉄筋コンクリート標準示方書，1940
- 45) 土木学会：コンクリート標準示方書，1949
- 46) 岡田 清，六車 熙編：コンクリート工学ハンドブック，p.91，朝倉書店，1991
- 47) セメント協会・コンクリート専門委員会：各種セメントを用いたコンクリートの長期強度，セメント・コンクリート，No.246，pp.43-49，1967
- 48) 土木研究所：都市ごみ焼却灰を用いた鉄筋コンクリート材料の開発に関する共同研究報告書，2002
- 49) 土木学会：2002年制定コンクリート標準示方書 [施工編]，土木学会，p.79，2002
- 50) 小林一輔，白木亮司，河合研至：炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物，硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮，コンクリート工学論文集，Vol.1，No.2，pp.69-82，1990
- 51) 大久保孝昭，松本慎也，流田靖博，沢木大介：広島で被爆した RC 建築物における材齢 70 年のコンクリートの諸物性，日本建築学会構造系論文集，第 73 巻，第 623 号，pp.27-34，Jan.2008
- 52) 日本コンクリート工学協会：コンクリート診断技術'03[基礎編]，pp.179-180，2003

## 第7章 結論

長期間経過した実構造物中のセメント硬化体を、長期耐久性を考察するための貴重な実証試料ととらえ、その諸性状を詳細に明らかにするため、従来から用いられている化学的分析手法を組み合わせ、効率的なキャラクタリゼーションを実施するための統合的なシステムを提案し、また EPMA マッピング分析に基づく新たな評価手法として、硬化体中のセメントの化学組成を推定する方法を開発した。これらを駆使し、長期間経過した実構造物から採取した数多くの試料のキャラクターを明らかにし、長期耐久性の研究進展に有用と思われる新たな知見を得た。以下に、各章で得られた主要な知見を記し、本論文の結論とする。

第1章「序論」では、本研究を行うに至った背景と本研究の目的、および本研究に関連する既往の研究について記した。

第2章「既存の化学的分析手法によるセメント硬化体の統合的なキャラクタリゼーション」では、既存の評価手法を適切に組み合わせ、少試料であっても効率的な評価を実施するための統合的なキャラクタリゼーションのシステムを提案した。建設から長期間を経た実構造物から得られるセメント硬化体には、長期であるが故の特殊性が秘められている可能性がある。また多くの場合、採取できる試料はきわめて少量に限定される。このような事情や制約をよく考慮し、過不足のないキャラクタリゼーションを行うことが必要であり、それに応えるためのシステムを提案した。また、評価の各ステップで用いられる具体的なキャラクタリゼーション手法を明確化し、主要な手法については、その概要とセメント硬化体に適用する上での要点を記した。

第3章「セメント硬化体における非水硬性物質の反応」では、セメント硬化体における非水硬性物質とセメントの作用として、骨材粒子のセメントペーストとの界面における反応層の観察と分析、および天然岩石類を微粉末として普通セメントに混合した場合のモルタルの物性とセメントとの反応を評価し、以下の結果を得た。

- (1) セメント硬化体内部において、骨材などの粒子とセメントが反応することがあり、その場合は両者が一体化する現象が、電子線マイクロアナライザーによる分析や観察により確認された。
- (2) 流紋岩、安山岩、チャートなどの微粉末を混合したモルタルの普通セメントモルタルに対する強さ比は、材齢の経過に伴い増大した。砂岩やケイ砂の微粉末を混合した場合は、強さ比の伸びは小さかった。
- (3) 示差熱分析により、安山岩混合モルタルではケイ砂混合モルタルと比べ、C-S-Hが多く水酸化カルシウムが少ないことが確認された。ポゾラン反応の影響と考えられた。EPMAマッピング分析でも確認された。
- (4) 安山岩混合モルタルでは、毛細管空隙の減少とゲル空隙の増加が確認され、ポゾラン反応の影響

と考えられた。ケイ砂混合モルタルでは、安山岩混合モルタルと比べて明らかではなかった。

(5) 材齢経過に伴いモルタル強さ比が増大し、ポゾラン反応を生起していると考えられる岩石類は、アルカリシリカ反応性の高い鉱物を含む傾向があった。

(6) 以上の結果は、天然岩石類であっても、その微粉末がセメント混合材として活用できる可能性を示すものである。

第4章「EPMA マッピング分析による硬化体中のセメントの化学組成の推定」では、モルタルやコンクリートの硬化体を分析し、そこに用いられたセメントの化学組成を推定するための新たな手法として、EPMA マッピング分析による方法を検討し、以下の結果を得た。

(1) 普通セメントおよび高炉 B 種セメントを用いたモルタル(骨材にケイ砂を使用)およびコンクリートによる実験の結果、マッピング分析の際のピクセルを可能な限り小さくし、ピクセルの数は数万～十数万点と多くし、さらには骨材に相当するピクセルをできるだけ除外して、各ピクセルについて得られる推定組成を平均することにより、実測値にきわめて近い推定組成を得ることができた。

(2) 骨材に相当するピクセルの除外には、骨材とセメントペーストで含有量に明白な差異のある元素についてしきい値を設定し、それに基づいて骨材のピクセルを選別することが有効であった。具体的には  $\text{SiO}_2$  について上限値を、または  $\text{CaO}$  について下限値を設定し、それらを逸脱するピクセルを除外することで、セメントの組成推定への骨材の影響をほとんど排除できた。

(3) 本研究で用いたモルタルおよびコンクリートについては、推定のために適切な  $\text{SiO}_2$  の上限値は、OPC モルタルは 35%、BSC モルタルは 60%、OPC コンクリートは 30%、BSC コンクリートは 40% であった。

(4) 同じく、推定のために適切な  $\text{CaO}$  の下限値は、OPC モルタルは 40%、BSC モルタルは 20%、OPC コンクリートは 50%、BSC コンクリートは 30% であった。

(5) 骨材に石灰岩が使用されたコンクリートの場合は、 $\text{SiO}_2$  に下限値を設定し、それを下回るピクセルを除外することで、セメントの組成を推定できた。

(6) 炭酸化など化学的変質が生じた部分では、精度の良い推定は不可能であり、あらかじめ数 cm 角程度の広域のマッピング分析を行い、 $\text{CaO}$  濃度分布などを求め、それをもとに化学的変質が大きく進んでいない領域を分析ポイントに選定するのが望ましいことが判明した。

(7) 昭和 10 年代に建造された構造物のコンクリートについてセメントの化学組成を推定し、現代でいうところの高炉 B 種セメントであることを明らかにした。

(8) 塩酸溶解分析法による推定結果を EPMA マッピング分析による推定結果と比較したところ、塩酸溶解分析法では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は高く、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO}$  は低い傾向が見られた。塩酸溶解分析法による推定の精度には、さらに検討を加える必要があり、硬化体中のセメントの組成推定法としては、EPMA マッピング分析法の方が適するものと判断された。

第5章「長期間経過した硬化モルタル中のセメントのキャラクタリゼーション」では、明治初期に宮城県に計画された野蒜築港の遺構群から採取された、我が国では最古の部類に属するセメントと思われる硬化体の詳細なキャラクタリゼーションを実施し、以下の結果を得た。

- (1) 蛍光 X 線分析、塩酸溶解分析、粉末 X 線回折、背面反射電子像観察により、硬化体がまぎれもなく、セメントを用いたモルタルであることが確認された。
- (2) 塩酸溶解分析の結果を基にモルタルの配合を推定し、使用された部位により明らかな差異があったことが確認された。
- (3) モルタル中のセメント粒子を背面反射電子像で観察した。その長径は、観察された範囲において最大 500~600  $\mu\text{m}$  に達し、現代のセメントと比べて非常に粗いものであった。比較のため観察した大正中期の硬化体のセメント粒子はこれより小さく、昭和初期の硬化体ではさらに小さかった。この結果は、文書記録に残るセメント中の粗粒分の変遷と符合するものであった。
- (4) EPMA マッピング分析法により推定されたセメントの化学組成は、現代のセメントより低 CaO、高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であり、文書記録に残る当時のセメントの化学組成と符合する結果であった。
- (5) 背面反射電子像で観察されるセメントの構成鉱物の種類や状態には、現代のセメントとは異なる特徴が認められた。それらは、当時のクリンカー焼成設備である徳利窯の製造様式を反映するものであった。
- (6) EPMA マッピング分析により、モルタルの練り混ぜに海水が使用された可能性が示された。
- (7) 硬化体中のセメントのキャラクタリゼーションで得られた結果はいずれも、明治初期のセメントの材料事情や製造様式等と符合するものであった。これらのキャラクタリゼーション手法により、硬化体の素性を明らかにできるのみならず、セメントが製造された時代を推定する手がかりを得られる可能性を示すものである。

第6章「長期間経過した硬化コンクリートのキャラクタリゼーション」では、昭和初期に建造された複数の構造物から採取したコンクリートの性状を評価し、以下の結果を得た。

- (1) 昭和初期に建造され、竣工から70年を経た二つの構造物のコンクリートはいずれも、充てん不良箇所は見られず、よく締め固められた密実なものであり、ていねいに打ち込まれたことが推察された。水セメント比の推定値は、当時のコンクリートとして高くはなく、力学的性質は低いレベルではなかった。中性化深さは表面から数mm程度と小さく、外来元素の浸透は顕著ではなかった。
- (2) 同じ時代に建造されたもう一つの構造物のコンクリートは、ペースト/骨材界面などに空隙が多く見られ、水セメント比の推定値は高く、力学的性質は当時としては中程度であるが、上記二つと比べると劣っていた。中性化深さは表面から数mm~数十mm程度と上記二つより大きく、Clの浸透は上記二つより進んでいると判断された。
- (3) 従来は配合推定法における誤差要因の一つであった、コンクリートに使用されたセメントの化学

組成（CaO 含有量）は、第 4 章で述べた EPMA マッピング法で実測することが可能であり、その結果、水セメント比、および水セメント比と密接に関係する各種耐久性能の予測の信頼性が向上することを、中性化を実例として実証した。

(4) 昭和初期に広島市に建設され、原爆投下時にも供用されていた RC 建築物のコンクリートには、採取した部位により、その性状に明らかな差異が認められた。いずれもコアの端部に、著しく炭酸化が進行し、明らかに変色した領域が認められたが、その領域は、2階・爆心地側の梁のコンクリートの方が、地中の基礎部のコンクリートより大きかった。

(5) 内部側の変色していない部分の電子顕微鏡観察、EPMA マッピング分析、細孔径分布などの評価、およびコア全体の配合推定により、二つのコンクリートにはその初期性状に明らかな差異があり、基礎部のコンクリートの方が、水セメント比の低い緻密なものであったと推察された。

(6) 以上の結果により、コンクリートの初期の性状が、経時的な変質に対して非常に大きな影響を持つことを実証した。

## 本論文に関する研究報告

### 1. 査読つき論文

- 1) Daisuke Sawaki, Etsuo Sakai : Characterization for long-aged hardened cement collected from old structures by modern technique for chemical analysis, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.5, No.3, pp.325-332, 2007 (第2章)
- 2) Daisuke Sawaki, Etsuo Sakai : Procedure of systematic chemical analysis of hardened cement used in historical structures built in the olden days, *Restoration of Buildings and Monuments*, Vol.14, No.3, pp.211-224, 2008 (第2章)
- 3) 沢木大介, 坂井悦郎 : 微粉末化した岩石類のポゾラン反応性と硬化モルタルの組織および物理性状への影響, *セメント・コンクリート論文集*, No.62, pp.89-94, 2008 (第3章)
- 4) 沢木大介, 小林久美子, 坂井悦郎 : 電子線マイクロアナライザーによる硬化モルタル中のセメントの化学組成の推定, *分析化学*, Vol.59, No.4, pp.311-318, 2010 (第4章)
- 5) 沢木大介, 後藤光亀 : 野蒜築港市街地跡の遺構から得られたセメント硬化物の化学的評価 — 構成部材の化学分析に基づく近代土木遺産の考古学的解析 —, *土木学会論文集 D*, Vol.65, No.3, pp.229-243, 2009 (第5章)
- 6) 沢木大介, 田中敏嗣, 黒田一郎, 米倉亜州夫 : 昭和初期に建造された貯油タンクから採取したコンクリートの力学的及び化学的性質, *セメント・コンクリート論文集*, No.61, pp.390-396, 2007 (第6章)
- 7) Daisuke Sawaki, Satoshi Tanaka, Ichiro Kuroda, Asuo Yonekura : Characteristics of concrete in two structures completed about seventy yeas ago, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.7, No.3, pp.375-384, 2009 (第6章)
- 8) 沢木大介, 松本慎也, 大久保孝昭 : 広島市に昭和初期に建てられた RC 建築物のコンクリートの品質と原爆による変質, *セメント・コンクリート論文集*, No.63, pp.340-346, 2009 (第6章)

### 2. 査読つき国際会議論文集

- 1) Daisuke Sawaki, Ichiro Kuroda, Makoto Ichitsubo, Hideaki Kitazono, Satoshi Tanaka, Asuo Yonekura : Mechanical and chemical properties of the concrete used in the structures built in old days, *Proceedings of Building Stock Activation 2007*, pp.291-298, 5-7 November 2007, Tokyo (第6章)
- 2) Daisuke Sawaki, Etsuo Sakai : Characteristics of concrete collected from a structure completed around 1940, *Proceedings of 4th International Conference on Construction Materials : Performance, Innovations and Structural Implications*, Vol.2, pp.829-834, 2009 (第6章)

### 3. 総説等

- 1) 沢木大介, 坂井悦郎 : 歴史的建造物を構成するセメント系材料の統合的的化学分析手法, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, Vol.16, No.340, pp.184-190, 2009 (第2章)

## 謝 辞

本論文は、東京工業大学大学院理工学研究科博士課程材料工学専攻（社会人コース）に在学中に、主として株式会社太平洋コンサルタントにて行った研究内容をまとめたものです。

研究を進めるにあたり、東京工業大学大学院理工学研究科教授 坂井悦郎博士には、指導教官として、また学位論文の主査として、終始懇切なる御指導をいただきました。あらためて、ここに感謝の意を表します。また東京工業大学応用セラミックス研究所長 岡田清博士、同学大学院理工学研究科国際開発工学専攻教授 大即信明博士、同学大学院理工学研究科物質科学専攻教授 柴田修一博士、同学大学院理工学研究科材料工学専攻教授 中島章博士には、学位論文の副査として、厚い御指導をいただきました。ここに御礼申し上げます。

本研究を進める上で、株式会社太平洋コンサルタント代表取締役社長 下山善秀博士、同社常務取締役 加藤忠男氏を始め、同社の役員、部長の皆様には多大なる配慮をいただきました。自由に研究を進めることのできる社風であるからこそ、学位論文の完成に至ったものであります。ここにあらためて感謝の意を表します。また同社前社長の石崎寛治郎博士には、博士課程への入学や社内での研究推進に関し、多大なる御尽力をいただきました。石崎博士の強力な後押しなくしては、本テーマを研究として具体化し、学位論文として完成させることは難しかったと思います。あらためて御礼申し上げます。

1987年に旧小野田セメント株式会社に入社以来、数多くの方々から御指導をいただきましたが、中でも元小野田セメント取締役 内川浩博士、現・旭鉦末株式会社 宇智田俊一郎博士、現・岩手大学大学院理工学研究科准教授 羽原俊祐博士には、セメント化学に関する高度かつ広範な御指導をいただきました。当時教えていただいたことが基盤にあったからこそ、本研究をセメント硬化体のキャラクターゼーションの論文として結実させることができたものと思います。あらためて御礼申し上げます。

本論文の第5章に記した野蒜築港建設遺構のセメント硬化体は、東北大学大学院工学研究科准教授 後藤光亀博士の御厚意により御提供いただいたものです。後藤博士には、近代土木遺産の価値を後世に伝えることの重要性を御教授いただき、論文を執筆する上で強力な原動力となりました。学術誌への投稿の際には、懇切なる御指導をいただきました。また、野蒜築港モルタルの分析評価結果を考察するに際し、元小野田セメント生産部長 台信富寿博士には、明治期のセメントの性状に関する多くの貴重な御助言をいただきました。ここに、深く御礼申し上げます。

第6章に記した旧海軍の構造物のコンクリートの調査と研究は、広島工業大学大学院工学系研究科教授 米倉亜州夫博士を中心とする有志グループで実施したものです。米倉博士、および調査と研究を共にした防衛大学校准教授 黒田一郎博士、太平洋セメント株式会社中央研究所 田中敏嗣博士、独立行政法人国立高等専門学校機構教授 市坪誠博士、株式会社安部日鋼工業 北園英明氏に、深く御礼申し上げます。

本論文の第 6 章に記した広島商業高校校舎のコンクリートは、広島大学大学院工学研究院教授 大久保孝昭博士の御厚意により御提供いただいたものです。大久保博士の、論文により原爆の悲惨さを後世に伝えるべきとの理念の下、学術誌に投稿することができました。またその際には、懇切な御指導をいただきました。ここに深く御礼申し上げます。

最後になりますが、太平洋コンサルタント社の皆様、特に私が所属します解析技術部のメンバーには、研究の推進に不可欠な実験データ採取など、多くの御協力をいただきました。また第 4 章に記した EPMA マッピング分析による硬化体中のセメント組成推定の開発は、3 年前まで我々の同僚であった山本正義氏の示唆に端を発するものです。これらメンバーの協力なくしては、本論文の完成には至らなかったものであり、ここに深く御礼申し上げます。

平成 22 年 3 月末日 沢木 大介