論文 化学混和剤濃度に着目したコンクリートの受熱温度推定手法の改良

吉田 夏樹*1·奥村 勇馬*2·新 大軌*3

要旨:火害を受けたコンクリートにおいて,受熱温度と損傷程度には相関があることから,火害診断におい て受熱温度を推定する手法が提案されている。本研究では,化学混和剤濃度に着目した推定手法を検討した。 温度上昇により混和剤濃度が減少することから受熱温度を推定できる。TOC 計は,混和剤を分析する手法と して有用であった。ポリカルボン酸系には従来のUV 法は適用できず,KMnO4 法および TOC 法により受熱温 度を推定できることが分かった。受熱温度が既知のコンクリート試験体に本手法を適用した結果,CO2 ガス 等の影響を受けた表層部では推定は困難であったが,内部の推定値は実測値とほぼ一致する結果となった。 **キーワード**:火害,受熱温度,化学混和剤,UV,KMnO4,TOC

1. はじめに

コンクリートが火災による熱を受けると、受熱温度が 200℃程度から圧縮強度の低下が始まり、500℃に達する と圧縮強度は健全時の約 1/2 まで低下する¹⁾。また、コ ンクリートと鉄筋の付着強度は、受熱温度が 500℃で 1/4 程度まで低下することが報告されている²⁾。

この力学的性質の低下を考慮し、日本建築学会の指針 (火害診断および補修・補強方法に関する指針)³⁾では、 表面の受熱温度が 300℃以下の場合は、ひび割れ幅に応 じた補修を検討することや、500℃を超える場合は、劣化 部のコンクリートを更新することなどが提案されている。

このように、受熱温度とコンクリートの物理的・化学 的変化との間には相関関係が見られることから、コンク リートの受熱温度を推定することで、火害による損傷程 度を間接的に調査する手法が幾つか提案されている。

受熱温度の推定手法として、吉田らは、コンクリート に含まれる化学混和剤の濃度が受熱温度に応じて減少す ることに着目し、コンクリート中の化学混和剤濃度に係 わる分析値を取得して受熱温度を推定する手法を提案し た^{4),5)}。2つの方法が提案され、1つはUV スペクトル法 (以下, UV 法)、もう1つは過マンガン酸カリウム法(以 下, KMnO4法)と呼ばれる。

UV 法は、リグニン系やナフタレン系の化学混和剤が 用いられたコンクリートに有用とされる³⁾。試験方法の 概要について、火害を受けたコンクリートからコアを採 取し、可能な限り骨材を取り除きながら粉砕する。微粉 砕した試料から温水で化学混和剤を抽出して試料溶液を 得たのち、波長 260nm の吸光度を測定する。また、同様 の操作で、健全部のコンクリートを 110℃~500℃または 600℃で加熱して作成した検量線(x軸:受熱温度,y軸: 吸光度)から、火害部の受熱温度を推定する(試験方法の詳細は、文献³⁾を参照されたい)。

一方の KMnO₄ 法は,多くの化学混和剤に適用が可能 とされる。UV 法と同様の前処理で試料溶液を採取した のち,溶液を硫酸酸性とし,KMnO₄(酸化剤)で滴定す る(酸化還元滴定)。化学混和剤は還元剤として働くため, KMnO₄ 消費量と化学混和剤濃度には相関がある。UV 法 と同様に,検量線(x軸:受熱温度,y軸:KMnO₄ 消費 量)から火害部の受熱温度を推定する。

ただし、これらの手法は、主に 1990 年代前半までに 検討されたものであり、リグニン系やナフタレン系の化 学混和剤に対する適用性が確認されている一方で、近年 の化学混和剤で主流となっているポリカルボン酸系の化 学混和剤については、適用の可否は明らかになっていな い。また、ポリカルボン酸系の熱的性質に関するデータ が不足していることや、既往の方法は試料の前処理(粉 砕や抽出作業)に時間を要することなどの課題が残され ており、より詳細な分析や近年の分析機器の進歩に伴っ た改良が望まれる。

そこで本研究では、上述した各課題を検討することを 目的として実験を行った。試験体中の化学混和剤の分析 手法としては、従来の UV 法および KMnO₄ 法に加え, 全有機体炭素計 (TOC 計)を用いた分析手法 (以下, TOC 法)を新たに検討した。

2. 実験方法

本研究で用いた化学混和剤を表-1 に示す。いずれも 市販品であり、リグニン系とポリカルボン酸系の計4種 類である。リグニン系とポリカルボン酸系の分子構造の 例を図-1に示す。以降,各混和剤は表-1に示す記号で

*1 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室 室長代理 博士(工学) (正会員)

*2 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室 (非会員)

*3 島根大学 学術研究院 環境システム科学系 准教授 博士(工学) (正会員)

記号	主成分					
A	リグニン系					
В	リグニン系とポリカルボン酸系の複合					
С	ポリカルボン酸系					
D	ポリカルボン酸系					





図-1 化学混和剤の分子構造例

表記する。これらの化学混和剤を使用し、化学混和剤単 体、セメントペースト試験体およびコンクリート試験体 を用いた3つの実験を行った。

2.1 実験 I: 化学混和剤の加熱実験

(1) 実験目的

リグニン系およびポリカルボン酸系化学混和剤の熱 的性質に関するデータを取得することを目的とし,各混 和剤を単体で加熱して分析する。

(2) 使用材料

化学混和剤は, 混和剤 A (リグニン系) と混和剤 C (ポ リカルボン酸系)の2種類を用いた。

(3) 実験方法

各混和剤を 100℃の恒温槽に静置して揮発成分を取り 除いたのち, TG-DTA (示差熱天秤) で分析した。また, TG-DTA で分析した後の試料を FTIR (フーリエ変換赤外 分光光度計) で分析し, 化学的変化の過程を考察した。

2.2 実験 II: セメントペースト試験体の加熱実験

(1) 実験目的

ポリカルボン酸系化学混和剤を用いた配合について, UV 法, KMnO₄ 法および TOC 法で受熱温度推定の可否 を確認することを目的とし, 骨材成分の影響が無く, 分 析が容易なセメントペースト試験体を用いた実験を行う。 比較として, リグニン系の試験体を作製する。

(2) セメントペースト試験体の作製

使用した材料は,研究用ポルトランドセメント(セメ ント協会)と混和剤 A~D(4種類)である。水セメント 比を40%,化学混和剤の添加量をセメント量に対して1 mass%とし,水に加えて練り混ぜた。約140gのペースト を練り混ぜたのち,数個のポリプロピレン円筒容器(直 径約 2cm) 中に分けて打ち込み, ガラス棒で締め固めた (試験体高さ:約2.5cm)。14日以上の封緘養生を行った のち,加熱実験に供した。

(3) 加熱実験および分析方法

養生後のセメントペースト試験体について,加熱温度 条件を 110, 150, 200, 250, 300, 400, 500℃とし,各 温度条件で1体の試験体を電気炉内で1時間加熱した。 加熱後の各試験体を微粉砕し,分析用試料とした。分析 方法は,従来の UV 法および KMnO₄法と,新たに TOC 法を検討した。UV 法および KMnO₄法は,文献³⁾に記載 される手順に従い分析を行った。TOC 法について,分析 試料約 200mg に塩酸(1+1)を 1mL 添加して 110℃の雰 囲気で乾燥させたのち,TOC 計(固体試料燃焼装置を使 用)で有機体炭素量を分析した。TOC 法の抽出作業は簡 易であり,また,1 測定あたりの試料の必要量は,UV 法 の 3g, KMnO₄法の 500mg と比較して少量で済むことか ら,前処理(粉砕・抽出作業)の省力化を図れた。

2.3 実験 III:コンクリート試験体の加熱実験

(1) 実験目的

セメントペースト試験体と同様の目的によって,受熱 温度が既知のコンクリート試験体を用いた実験を行う。 なお,コンクリート試験体は,筆者らの既往の研究⁶で 使用したものと同一である。

(2) コンクリート試験体の作製

コンクリートの配(調) 合条件を表-2 に示す。化学 混和剤には, 混和剤 B (リグニン系とポリカルボン酸系 の複合)を用いた。試験体は, 図-2 に示す 90×90×30cm の直方体とし, 加熱用と非加熱用の2 体を作製した。コ ンクリート表面(深さ 0mm) および内部(深さ 25mm, 50 mm, 100 mm)の計4つの深さで温度を測定するため,

表-2 コンクリートの配(調)合条件

水セメ ント比 (%)	細骨 材率 (%)	単位量(kg/m³)					
		セメ	水	細骨材		加速大	加手っ文山
		ント		海砂	砕砂	租用的	他们们
57.6	44.7	295	168	560	240	1023	2.95



a~cの3箇所に合計12本のK型熱電対を埋設した。材 齢7日で脱型し,加熱実験に供するまでの218日(加熱 用)および310日間(非加熱用),屋内にて静置した。

(3) 加熱方法

試験体の加熱は図-3 に示すガス加熱炉を使用し, 試 験体の 90×90cm の型枠面が炉内に面するように設置し た。加熱条件について, コンクリート表面の熱電対の温 度が 500℃に達するまで, ISO834 に規定する標準加熱曲 線に準拠して炉内温度を上昇させた。設定温度にて 300 分間保持した後,加熱炉側面の炉蓋を開放して放冷した。 (4) 受熱温度の推定方法

受熱温度の推定は, KMnO₄法と TOC 法によった。手 順は前述したとおりである。検量線は非加熱のコンクリ ートを用いて作成し, 電気炉にて 110, 150, 200, 250, 300, 400, 500℃で1時間加熱した。500℃で加熱したコ ンクリート試験体について, 直径約 100mm, 長さ約 240mm のコアを採取したのち, 深さ 100mm まで 10mm

3. 実験結果および考察

3.1 実験 I: 化学混和剤の加熱実験結果

図-4に, 混和剤A(リグニン系)および混和剤C(ポ リカルボン酸系)について, TG-DTAにより1000℃まで 加熱した結果を示す。

ごとに切断し,受熱温度の推定試験に用いた(計10試料)。



次に、TG-DTA により 150, 200, 300, 400, 500℃ま で上昇させたのち,各温度で6時間保持した際の質量変 化率を図-5および図-6に示す。図中の破線は,設定温 度まで上昇する際の質量変化率を示し,実線は,6時間 保持中の質量変化率を示す。これより,混和剤Aは150 ~400℃で、混和剤Cは200~400℃の間で相対的に大き な減量を生じることが良く分かる。一方で,特に混和剤 Cの300℃の条件で明らかなように,保持時間の初期に 質量が加速度的に減少し,その後は緩やかに減少し続け る場合がある。これに関し,受熱温度の推定試験では1 時間加熱した試料で検量線を作成する。従って,実火災 において,受熱継続時間が短い場合は受熱温度が低く推 定される可能性や,そもそも受熱の継続時間を把握する ことは困難なため,受熱温度の推定値には,見積もるこ とが難しい誤差が含まれることが分かった。



さらに、6時間保持したのちの試料について、FTIR で



図-6 昇温に伴う化学混和剤の質量変化(混和剤C)

分析した結果を図-7および図-8に示す。混和剤A(リ グニン系)では、150~300℃にかけて、脱水に伴い 3400cm⁻¹付近のピークが徐々に消滅し、200~400℃にか けて、ベンゼン環の骨格振動に由来する 1600cm⁻¹、 1400cm⁻¹、1030cm⁻¹付近のピークが徐々に消滅すること が分かる。なお、400℃および 500℃の加熱条件で見られ るピークは、主に炭化物に由来するビークと考えられる。 混和剤C(ポリカルボン酸系)では、150~400℃にかけ て、脱水に伴う 3400cm⁻¹付近のピークが消滅し、加えて ポリカルボン酸系混和剤の分子構造の各結合(図-1)に 由来するピークが徐々に消滅することが分かる。

以上より,温度上昇に伴う化学混和剤の質量減少は脱 水や分解によって生じ,徐々に質量が減少するため,混 和剤濃度に係わる分析値(UVの吸光度やKMnO₄消費量) から受熱温度を推定できることや,推定可能な温度範囲 は,有機高分子から炭素や炭化物が残るまでの温度領域 であることが分かった。なお,以降の実験に関し,コン クリート試験体を用いた実験(実験III)において,500℃ を超えると試験体表面が崩れる実験的な問題を把握した ため,500℃までを対象として検討することとした。



3.2 実験 II:ペースト試験体の加熱実験結果

(1) UV 法

UV 法による分析結果を図-9 に示す。A 配合 (リグニ ン系) について、250℃以上で温度が上昇するにつれて吸 光度が減少する結果が得られた。一方、ポリカルボン酸 系は、温度と吸光度の間に相関関係は認められなかった。 これは、分析に用いる波長 260nm の UV 光は、分子構造 中のベンゼン環に吸光されるためで、図-1 に示すとお りリグニン系はベンゼン環を有し、ポリカルボン酸系は ベンゼン環を基本的に有しない(含まれていても微量) ことが要因と考えられる。リグニン系は、温度上昇によ りベンゼン環が分解するものと考えられる。これより、 ポリカルボン酸系の分析に、UV 法は有用ではないこと



が分かった。なお, B 配合(リグニン系とポリカルボン 酸系の複合)は、リグニン系の混合量が低いために吸光 度がほとんど変化しないものと推察され、ポリカルボン 酸系の含有率が相対的に高いものと考えられる。

(2) KMnO₄法

KMnO₄法による分析結果を図-10に示す。A配合, C 配合, D配合の傾向は類似し, いずれも200°CまでKMnO₄ 消費量が僅かに増加し,200°C以降は減少する。200°C以 上の温度において有機質(混和剤成分)が分解するため であり、200°C以下の温度では、有機質量はほぼ変化し ない一方でペースト中の結合水(C-S-H中のH₂Oなど) が失われるため、分析試料に占める有機質の割合が高く なり、KMnO₄消費量が増加するものと推察される。B配 合では、同様の傾向は見られなかったが、この詳細は本 研究の範囲では明らかではない。なお、本実験では全体 として、200~500°Cの範囲において、加熱温度とKMnO₄ 消費量との間に相関関係が認められ、リグニン系と同様 に、3種類のポリカルボン酸系においてもKMnO₄法を適 用できる可能性があることが分かった。

(3) TOC 法

TOC 法による分析結果を図-11 に示す。100~200℃の 範囲において,温度が上昇するにつれて TOC 濃度が高く なる傾向にあるが,KMnO4法の考察と同様に,揮発成分 の逸散により分析試料に占める有機質量が多くなること が一因と推察される。全体として,KMnO4法と同様に, 200~500℃の範囲において,加熱温度と TOC 濃度との 間に相関関係が認められ,リグニン系やポリカルボン酸 系の化学混和剤を使用したコンクリートの受熱温度の推 定に TOC 法を適用できる可能性があることが分かった。

3.3 実験 III: コンクリート試験体の加熱実験結果

(1) コンクリート試験体の受熱温度の測定結果

コンクリート試験体に埋め込んだ熱電対にて受熱温 度を実測した結果(3点の平均)を図-12に示す。コン クリート表面の温度を約 500℃に保つ間,内部の受熱温 度は緩やかに上昇し,500℃保持後の冷却時においても緩 やかに温度が下降していくことが分かる。

(2) 検量線の作成結果

KMnO₄ 法と TOC 法により,検量線を作成した結果を 図-13 に示す。温度が高くなるにつれて KMnO₄ 消費量 または TOC 濃度が低くなる傾向が得られ, コンクリート 試料においても検量線を作成することができた。なお, 本実験では、200~500[°]Cにおける分析結果に対して近似 直線を引き,検量線とした。本実験における検量線の数 式と相関係数 (R^2)を図-13中に示す。

(3) 受熱温度の推定結果

作成した検量線を用い,深さ10mmごとに受熱温度を 推定した結果を図-14に示す。また,深さ0mm,25mm, 50 mm, 100 mm 位置の受熱温度(最高到達温度)を図-12 から読み取り, 図中に併記する。

分析結果より,50mm 以深の領域では,熱電対で測定 された受熱温度と,KMnO₄法および TOC 法による推定 値がほぼ一致する結果が得られた。3.1 節において,受熱 の継続時間が短いと誤差が大きくなる可能性を指摘した が,図-12に示すとおりコンクリートの温度変化は緩や かであり,高温状態に比較的長時間曝されたものと考え



られた。その結果,実測値と推定値の間に顕著な差は認 められなかったものと推察される。なお,検量線用の試 料は,各温度で1時間加熱している。

一方の表層部では、50mm より表面に向かうにつれ推 定値は大きく低下し、0~20mm 位置では KMnO₄ 消費量 および TOC 濃度の測定値が異常に高くなり、受熱温度の 推定は不能となった。これに関連し、建築学会の指針³⁾ が示す UV 法および KMnO₄ 法の手順においては、コン クリートコアの表層 10mm を取り除いて試験を行うこと が明記されている。これは、コンクリート表面にススが 付着していることや、燃焼ガスがコンクリート内部に浸 透している可能性があるためと考察されている³⁾。これ らは、KMnO₄ 消費量および TOC 濃度の測定値を高くす る(推定受熱温度を低くする)。本実験では、燃焼ガスを 用いるガス加熱炉によって試験体を加熱していることに 加え、ガス加熱炉中の CO₂ 濃度はガスの燃焼により 2% 程度まで上昇することが分かっており、本実験では表層 の40mm にわたって影響を及ぼした可能性が考えられる。

(4) 火害診断における注意点と今後の課題

コンクリートの力学的性質は 200~500℃の間で顕著 に変化することから,日本建築学会の指針³⁾では,当該 温度領域を閾値として,受熱温度に応じた補修方法を提 案している。化学混和剤濃度に着目した受熱温度推定手 法の適用温度範囲は,上記指針の閾値に対応することか ら,本手法は火害診断において実用的と考えられる。た だし,前述のとおり,推定値には程度が不明な誤差が含 まれるため,推定値の解釈には注意を要する。また,コ ンクリートの表層部分は環境条件の影響を受けて変質し ていると考えられ,分析時には表層部を取り除くなどの 配慮が必要である。

今後の課題として、コンクリートが接する環境条件 (燃焼ガス、CO2 濃度など)の影響に関する知見が不足 しているため、これらをより詳しく検討する必要がある。 また、実験 III は混和剤 B について得られた結果である。 実験 II の結果を勘案すると、他の混和剤にも本手法は適 用できるものと考えられるが、さらにデータを蓄積する 必要がある。

4. まとめ

本研究では、化学混和剤濃度に着目した受熱温度推定 手法について、ポリカルボン酸系混和剤への適用性や、 TOCを用いた推定手法を検討し、以下に示す結論を得た。

・温度上昇により混和剤の脱水や分解が生じて含有量 が減少するため、混和剤濃度から受熱温度を推定でき る。本実験に用いたリグニン系は150~400℃、ポリカ ルボン酸系は200~400℃で相対的に大きく減量した。

- ・TOC 計を用い,化学混和剤を分析できる。また,試料 が少量で分析できることから,TOC 法は,前処理(粉 砕・抽出作業)を省力化できることが分かった。
- ・UV 法では、ポリカルボン酸系を使用したコンクリートの受熱温度は推定できない。これは、ポリカルボン酸系は基本的にベンゼン環を有せず、260nmのUV光を吸光しないためと考えられる。
- ・コンクリート表層部を除くと、KMnO4 法および TOC 法により、ポリカルボン酸系化学混和剤を使用したコ ンクリートの受熱温度が推定できることが分かった。
- ・ガス加熱炉で加熱したコンクリート試験体において、
 表層部では、受熱温度を推定することが困難であった。
 これは、燃焼ガスや CO₂ガスが測定に影響を与えているためと推察された。火害診断においては、表層部を除去するなどの判断が必要である。

謝辞:本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助 金(基盤研究(B) 25289132,研究代表者:大阪大学大 学院 鎌田敏郎)の援助を受けて作製された試験体を用い て行った。また,KMnO4法とTOC 法の測定において, 関西保温工業(株)に多大なるご協力をいただいた。こ こに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 一瀬賢一,長尾覚博,中根淳:高温加熱を受けた高 強度コンクリートの力学的性質に関する研究,コン クリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.535-540, 1997
- K. Hertz: Bond between concrete and deformed bars exposed to high temperatures, Proceedings of CIB W 14 meeting, Athens, 1980
- 日本建築学会:建物の火害診断および補修・補強方 法指針・同解説,2015
- 4) 吉田正友,岡村義徳,田坂茂樹:コンクリートの受熱温度推定方法の提案 コンクリート系構造物の火 害診断手法に関する研究 (その1),日本建築学会構造系論文集,Vol.465, pp.155-162, 1994.11
- 5) 吉田正友,岡村義徳,田坂茂樹:コンクリートの受 熱温度推定方法の展開 コンクリート系構造物の火 害診断手法に関する研究 (その2),日本建築学会 構造系論文集, Vol.472, pp.177-184, 1995.6
- 6) 吉田夏樹,新大軌,木野瀬透,俵あかり:火災の影響を受けたコンクリートの化学的変化に関する一検討,コンクリート工学年次論文集,Vol.39, No.1, pp.643-648, 2017