

# 論文 高温下における二酸化炭素の作用がセメントペースト硬化体の表面から深さ方向への化学的変化に及ぼす影響

吉田 夏樹<sup>\*1</sup>・奥村 勇馬<sup>\*2</sup>・木野瀬 透<sup>\*3</sup>・新 大軌<sup>\*4</sup>

**要旨**：コンクリートが火災による熱を受けると、コンクリート表面から深さ方向へ損傷が進行する。本研究では、円柱試験体（φ10cm×20cm）を用い、試験体の表面から深さ方向へ受熱温度の勾配を与える加熱方法を確立したうえで、火災時に発生する CO<sub>2</sub> ガスの作用が深さ方向への化学的変化に及ぼす影響を検討した。試験体内部に拡散した CO<sub>2</sub> ガスは、400°C以上の受熱温度領域において水を介さず固体の CaO と反応して CaCO<sub>3</sub>（カルサイト）を生成すると考えられる。この領域では、CaO と CaCO<sub>3</sub> が共存する。また、100°C以上の受熱域は乾燥しており、CO<sub>2</sub> ガスは CaCO<sub>3</sub> の生成域を超えてさらに内部へ拡散している可能性が示唆された。

**キーワード**：火害、受熱温度、温度勾配、化学的変化、CO<sub>2</sub>、炭酸化、CaCO<sub>3</sub>、CaO

## 1. はじめに

コンクリートが火災による熱の影響を受けると、コンクリートの強度や耐久性能が低下する<sup>1)</sup>。例えば、受熱温度が 500°C に到達すると、圧縮強度は健全時の 1/2 程度、鉄筋の付着強度は 1/4 程度まで低下することが報告されている<sup>1)</sup>。これらは、骨材とセメント組織の熱膨張・収縮挙動の相違<sup>2)</sup>、骨材中の石英の相転移に起因する骨材の膨張<sup>3)</sup>、セメント水和物の化学的変化<sup>2)</sup>などが要因となって生じる。このような火害によるコンクリート部材の損傷は表面から進行するため、火害を受けたコンクリートの診断においては、コンクリート表面から深さ方向への火害の影響範囲を特定することが望まれる<sup>4)</sup>。

筆者らは、コンクリートの火害について、特にセメント水和物の化学的変化の観点から基礎的なデータを蓄積してきた<sup>5),6),7),8)</sup>。受熱温度に伴うセメント水和物の変化について、200°C 付近からカルシウムアルミネート系水和物が分解し、400°C 付近から Ca(OH)<sub>2</sub> が分解しはじめる。600°C 付近から CaCO<sub>3</sub>（カルサイト）が分解し、800°C から 1000°C においてはセメント鉱物が合成されて β-C<sub>2</sub>S や C<sub>4</sub>AF が生成する。加えて筆者らは、火災中にコンクリートが接する外部環境の影響に着目し、特に、有機質の建材や家具の燃焼によって濃度が高くなる二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の作用を検討した結果、Ca(OH)<sub>2</sub> が分解する温度以上では、気体の CO<sub>2</sub> と分解により生成した固体の酸化カルシウム（CaO）が、液体を介さずに直接的に反応し、CaCO<sub>3</sub> を瞬時に生成することを報告した<sup>8)</sup>。ただし、この検討は粉碎した試料を対象として行ったものであり、コンクリート表面から深さ方向への炭酸化の影響範囲などについては、不明な点が残された。

また、深さ方向へのセメント組織の化学的変化を捉え

ることを目的として、筆者らは、比較的大きな試験体（90×90×30cm）を加熱してコアを採取し、深さ方向への化学的変化を分析する手法を既報において提案した<sup>5)</sup>。ただし、実験に多大な労力を要することや、コア採取時に加熱面の表層が破壊される場合があることなどの課題が残された。

そこで本研究では、前述した 2 つの課題を検討することを目的として、一般的な円柱試験体（φ10cm、高さ 20cm）を加熱し、コンクリート表面から深さ方向に受熱温度の勾配を与える方法を確立したうえで、CO<sub>2</sub> ガスの作用が試験体表面から深さ方向への化学的変化に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験体の作製

実験には、骨材の影響がなく、分析が容易なセメントペースト試験体を用いた。試験体の配合条件について、セメントには普通ポルトランドセメント（セメント協会）を用い、水セメント比 70% で練り混ぜた。普通ポルトランドセメントの化学組成を表-1 に示す。約 1 時間毎に攪拌を繰り返してブリーディングが見られなくなったのちに φ10cm×20 cm の型枠に打ち込んだ。24 時間後に脱型し、実験に供するまで水中で養生した。なお、同一の試験体を数体作製し、以下の実験に供した。

### 2.2 試験体の加熱方法の検討

試験体表面から深さ方向に、一様な受熱温度の勾配を与える加熱方法を検討した。試験体の加熱には電気炉を用い、試験体の片端面（型枠に接していた直径 10 cm の底面）を加熱面として、反対の端面（非加熱面）までの

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

\*4 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）

表一 普通ポルトランドセメントの化学組成 (%)

Ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
0.64	20.91	2.94	5.44	65.16
MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl
1.54	2.08	0.27	0.53	0.014

試験体内部に温度勾配が生じるよう、図-1 に示す加熱方法を検討した。

電気炉の扉を取り外し、開口部に円柱試験体を設置できるように、開口の寸法 (19cm×20cm) および試験体の寸法 (φ10cm×20 cm) に合わせて軽量耐火断熱れんが (約 23cm×11cm×6cm/個、日ノ丸窯業社製) を積み重ねて成形し、中心部分に φ10 cm の穴を貫通させ、その中に試験体を設置した。試験体は、水中から取り出して表面の水分をウェスでふき取ったのち、直ちにれんがの中へ設置した (写真-1)。試験体およびれんがの隙間をペースト状耐火物 (ニチアス社製) で埋め、さらにれんがの外側をセラミックファイバーボード (ITM 社製) で覆って補強した (写真-2)。

また、電気炉にはガスの導入管が備えられたものを使用し、ガスを流入できるようにした。本節の検討に用いた加熱条件について、電気炉内の温度を室温から 4 時間で 900°C まで上昇させ、900°C で 5 時間保持したのちにプログラムを終了させ、そのまま室温になるまで放冷した。

また、本節の検討に用いた試験体の 1 つには、試験体内部の受熱温度を測定できるように、ペーストの打込み時に図-2 に示す位置に長さの異なる K シース熱電対 (川惣電機工業社製) を埋設し、加熱面からの深さ 25mm, 50mm, 100mm, 150mm 位置の受熱温度を実測した。なお、加熱時の試験体の材齢は 28 日であった。

### 2.3 試験体の加熱実験

#### (1) CO<sub>2</sub> フローおよび N<sub>2</sub> フローによる実験

前節で検討した加熱方法および条件により、セメントペースト試験体を加熱した。この際、CO<sub>2</sub> ガスの影響を検討することを目的とし、CO<sub>2</sub> ガスをフローさせる条件と、比較用として、CO<sub>2</sub> を全く含まない窒素 (N<sub>2</sub>) ガスをフローさせる 2 つの条件で実験を行った。また、本実験においては、CO<sub>2</sub> ガスには炭酸ガスボンベを用い、CO<sub>2</sub> ガス濃度が高い条件でセメント組織との反応を検討し、CO<sub>2</sub> の作用に関する基礎的なデータを得ることとした。流入ガスは、試験体を電気炉に設置したのち、炉内をガスで充満させてから昇温を開始し、放冷終了まで連続的にフローさせた (フロー速度: 150ml/min)。なお、加熱時の試験体の材齢は、19 日 (CO<sub>2</sub> フロー) および 25 日 (N<sub>2</sub> フロー) であった。

加熱後の試験体について、深さ 10mm ごとにスライスして微粉碎したのちに、粉末 X 線回折 (XRD) および示

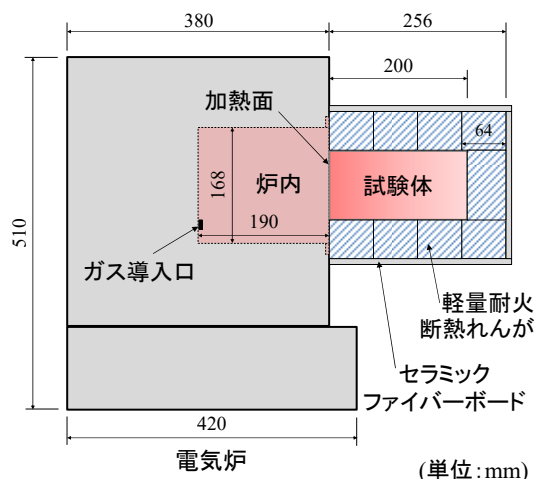


図-1 試験体の加熱方法の全体図

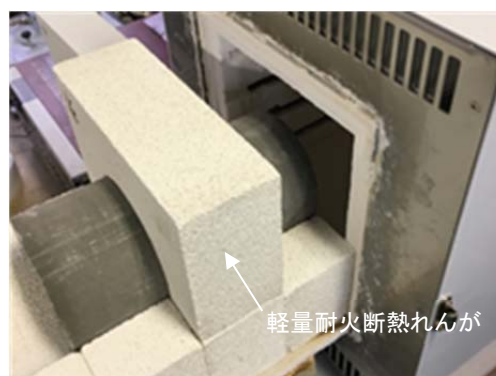


写真-1 試験体の設置状況



写真-2 加熱状況

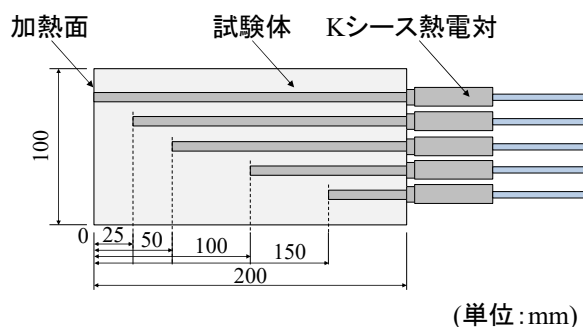


図-2 熱電対の埋設位置

差熱天秤 (TG-DTA) により分析した。

(2) 昇温時および降温時における CO<sub>2</sub> ガスの影響

CO<sub>2</sub> ガスとセメント組織との反応過程をより詳細に検討することを目的とし、昇温時および降温時のそれぞれにおける CO<sub>2</sub> ガスの影響を分析した。

昇温時の影響に関する実験について、炉内を CO<sub>2</sub> ガスで充填させてから昇温させ、温度保持終了まで CO<sub>2</sub> ガスを連続的にフローさせたのち、流入ガスを N<sub>2</sub> に切り替え、放冷終了まで N<sub>2</sub> ガスをフローさせた (フロー速度: 150ml/min)。なお、加熱時の試験体の材齢は 111 日であった。

降温時の影響に関する実験について、温度保持終了まで N<sub>2</sub> をフローさせたのち、流入ガスを CO<sub>2</sub> に切り替え、放冷終了までフローさせた (フロー速度: 150ml/min)。なお、加熱時の試験体の材齢は 110 日であった。

加熱後の試験体について、深さ 10mm ごとにスライスして微粉碎したのちに、TG-DTA により分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 試験体の加熱方法の検討結果

加熱後の試験体の一例を写真-3 に示す。試験体は崩れることなく加熱することができた。また、加熱面から深さ方向へ火害に特徴的な変色<sup>り</sup>を生じているが、この変色は試験体の端面とほぼ平行に生じており、試験体は、端面からほぼ均一に加熱されているものと判断できる。

試験体内部に設置した熱電対で測定した受熱温度履歴を図-3 に、各深さ位置の最高到達温度を図-4 に示す。図-4 より、表面の最高到達温度は 639℃であり、ここから深さ方向に温度勾配を持つ試験体を作製できていることが分かる。なお、試験体の熱容量の影響により、電気炉内の温度と試験体表面の受熱温度には、差異が生じることに注意されたい。

3.2 試験体の加熱実験結果

(1) CO<sub>2</sub> フローおよび N<sub>2</sub> フローによる実験結果

加熱後の試験体の外観 (割裂面) を写真-4 に示す。CO<sub>2</sub> フローおよび N<sub>2</sub> フローともに、加熱面から深さ方向への変色の深さはほぼ同一であり、両者の熱の影響範囲



写真-3 加熱後の試験体の外観

に有意差は無いものと考えられる。なお、受熱温度の分布は、両試験体ともに前節に示した温度分布の測定値に等しいものと仮定して以下の議論を進める。

XRD による分析結果を図-5 に示す。一番下のチャートが 0~10mm 位置の分析結果であり、深さ方向に上方

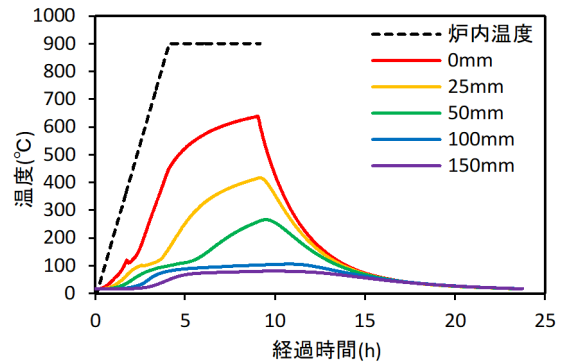


図-3 試験体内部の受熱温度履歴

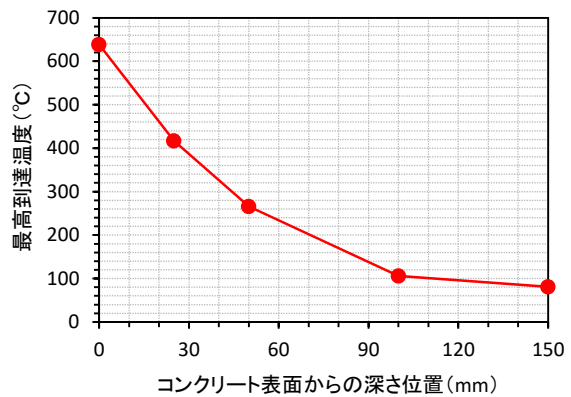


図-4 試験体内部の最高到達温度



CO<sub>2</sub> フロー



N<sub>2</sub> フロー

写真-4 加熱後の試験体の外観 (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> フロー)

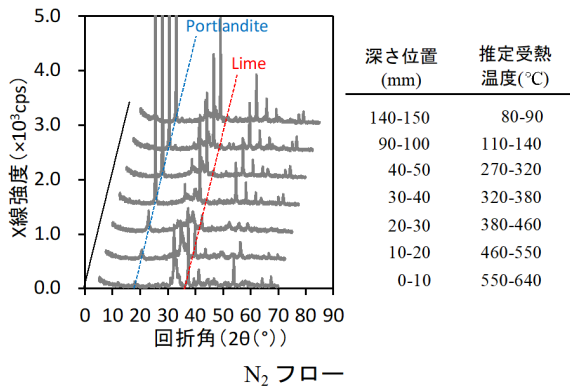
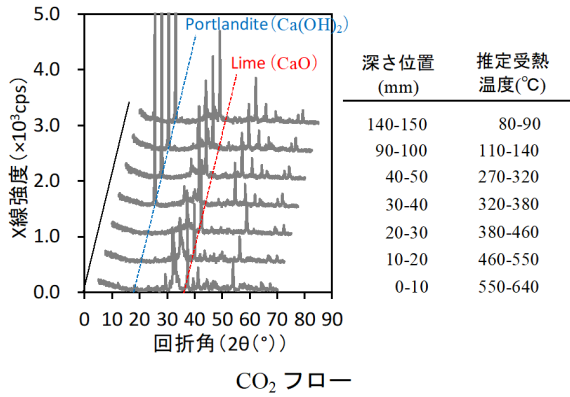


図-5 XRD による分析結果

へ並べて示す。また、図-4 より読み取った受熱温度を併記し、図中には  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CaO}$  のピーク位置を示す。これより、 $\text{CO}_2$  フローおよび  $\text{N}_2$  フローともに、深さ 30mm までは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のピークが減少または消失し、 $\text{CaO}$  のピークが現れていることが分かる。この領域は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が分解しはじめる約  $400^\circ\text{C}$  以上の受熱領域に相当する。さらに、両者の  $28\sim 30^\circ$  ( $2\theta$ ) 位置を拡大して図-6 に示す。 $\text{CO}_2$  フローでは、深さ 30mm にわたってカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) が生成していることが分かる。 $\text{CO}_2$  ガスと反応して生成したものと考えられ、生成域は受熱約  $400^\circ\text{C}$  以上の深さ 30mm に及ぶことが分かった。なお、本実験では、 $\text{CaCO}_3$  の多形であるバテライトおよびアラゴナイトは検出されなかった。また、カルサイトの生成域では、全ての  $\text{CaO}$  がカルサイトに変化するのではなく、カルサイトと  $\text{CaO}$  が共存することが明らかとなった。両者が共存する理由について、生成する  $\text{CaO}$  量と供給される  $\text{CO}_2$  量のバランスにより、 $\text{CaCO}_3$  の生成量が決定されるものと推察され、全ての  $\text{CaO}$  が反応するのに必要な  $\text{CO}_2$  が不足したためと考えられる。

TG-DTA による分析結果を図-7 (TG) および図-8 (DTA) に示す。各図において、一番上のチャートが 0~10mm 位置の分析結果であり、10mm ごとの分析結果を深さ方向に下方へ並べて示す。図-7 より、 $\text{CO}_2$  フローでは 0~30mm 位置において  $700^\circ\text{C}$  付近の減量から  $\text{CaCO}_3$  の生成が確認され、XRD と整合する結果が得られ

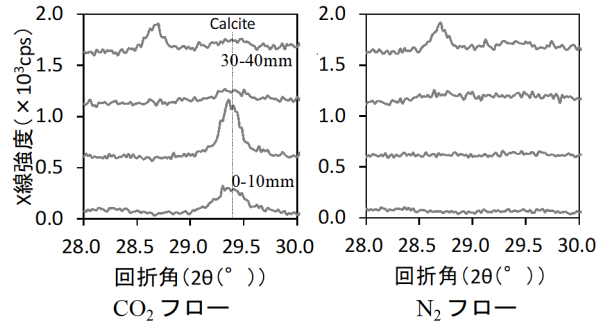


図-6 XRD による分析結果 ( $2\theta=28\sim 30^\circ$ )

た。一方、 $\text{N}_2$  フローでは 0~30mm 位置に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が認められた。 $\text{N}_2$  フローで認められた  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  について、図-8 に示す  $\text{N}_2$  フローの DTA 結果を確認すると、 $450^\circ\text{C}$  付近の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の分解ピークが 0~30mm 位置で低温側へシフトしている。これより、既往の研究<sup>9)</sup>を参照すると、高温の影響を受けて結晶性の低い  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が生成しているものと考えられる。

さらに、これらの結果を半定量的に整理する。TG の減量から  $\text{CaCO}_3$  含有率と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含有率を計算した結果と、参考として XRD から  $\text{CaO}$  の X 線強度 ( $2\theta=37.3^\circ$ ) を読み取った結果および受熱温度の実測値 (最高到達温度) を図-9 にまとめて示す。本実験の範囲内において、

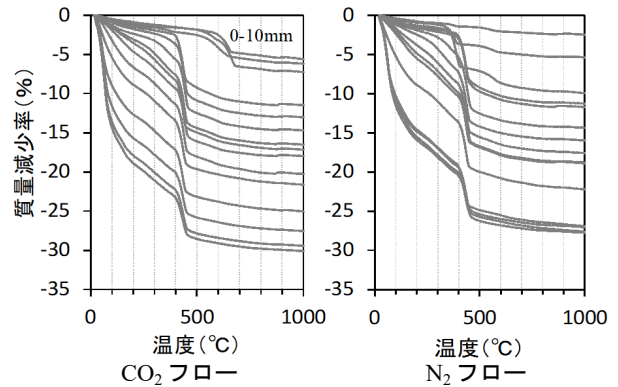


図-7 TG による分析結果

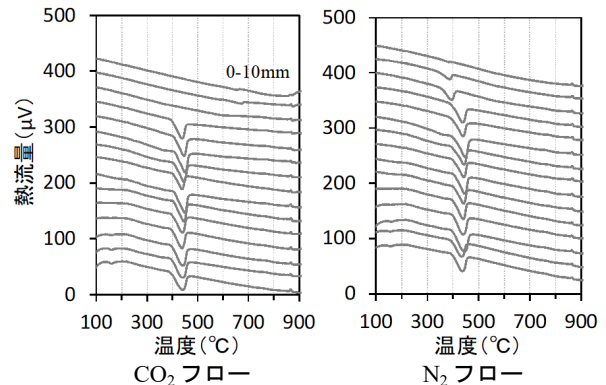


図-8 DTA による分析結果

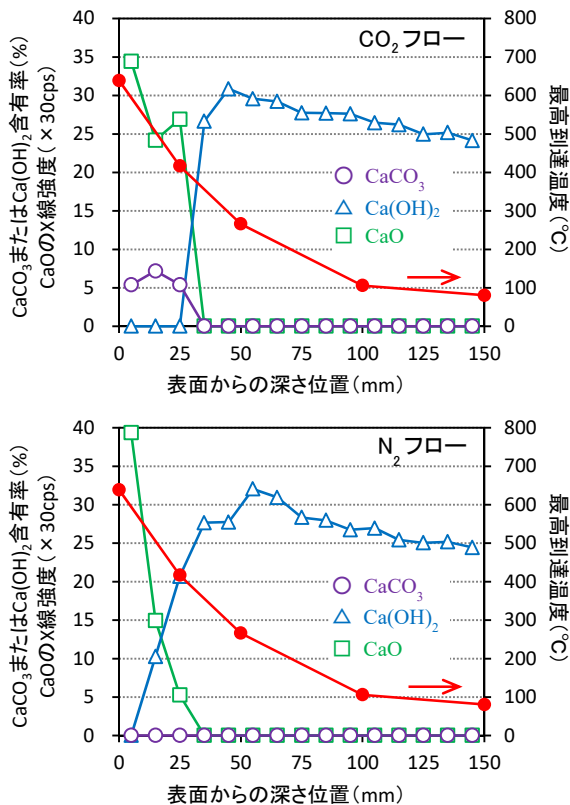


図-9 分析結果の整理

高温下における CO<sub>2</sub> ガスの影響範囲は少なくとも受熱約 400°C 以上で CaCO<sub>3</sub> の生成が認められた深さ 30mm であり、この領域では、加熱直後においては CaCO<sub>3</sub> と CaO が共存することが明らかとなった。

また、TG における 100°C までの減量を試験体に含まれる自由水量 (含水量) と仮定し、深さ 140~150mm 位置の含水量を基準として計算した相対含水率の分布を、受熱温度の実測値 (最高到達温度) とともに図-10 に示す。既往の報告<sup>5)</sup>においても示したとおり、受熱温度が水の沸点である 100°C を超える領域では試験体の乾燥がかなり進んでいることから、CO<sub>2</sub> ガスは CaCO<sub>3</sub> の生成域 (400°C 以上の受熱領域) を超えて、さらに深くまで拡散

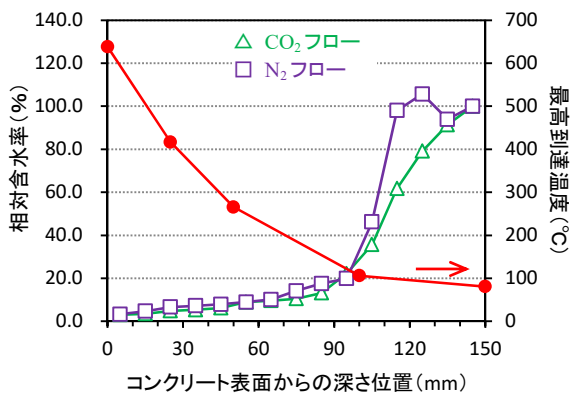


図-10 試験体中の相対含水率の分布

している可能性が示唆された。

(2) 昇温時および降温時における CO<sub>2</sub> ガスの影響

昇温時に CO<sub>2</sub> をフローさせた試験体の TG 曲線および TG の減量から算出した CaCO<sub>3</sub> 含有率を図-11 に、降温時に CO<sub>2</sub> をフローさせた試験体の TG 曲線および CaCO<sub>3</sub> 含有率を図-12 に示す。

昇温時に CO<sub>2</sub> をフローさせた場合、表層の 0~10mm では CaCO<sub>3</sub> が生成していないことが分かる。これは、当該領域の受熱温度は 550~640°C と推定され、CaCO<sub>3</sub> の分解が始まる温度に相当するためと考えられる。一方、降温時に CO<sub>2</sub> をフローさせた場合、表層の 0~10mm を含め、0~30mm 深さにわたって CaCO<sub>3</sub> が生成した。これは、CO<sub>2</sub> ガスと昇温時に生成した CaO が反応して生成したものと考えられ、前項で示したとおり当該領域は含水率が低いことから、水を介さずに、気体の CO<sub>2</sub> と固体の CaO が直接的に反応したものと推察された。

筆者らの既往の報告<sup>8)</sup>において、高温下における炭酸化反応のメカニズムは、CaCO<sub>3</sub> が分解する際に CaO と CO<sub>2</sub> の反応が瞬時に生じる効果が支配的であると推察していたが、本検討の結果から、降温時にも固体の CaO と気体の CO<sub>2</sub> が反応して CaCO<sub>3</sub> が生成することが明らかとなった。なお、CaCO<sub>3</sub> の生成域は 400°C 以上の受熱領域と重なり、前項の検討と整合する結果であった。

最後に、これまでの検討で、深さ方向への熱の影響範囲、受熱温度に伴うセメント水和物の化学的変化、外部

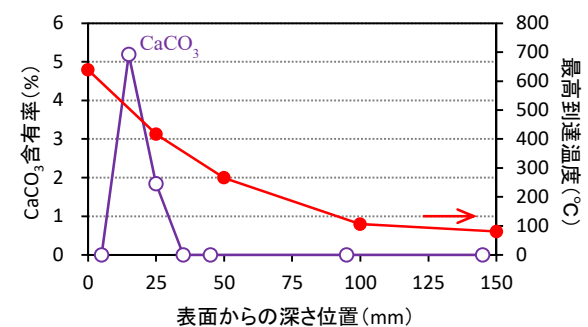
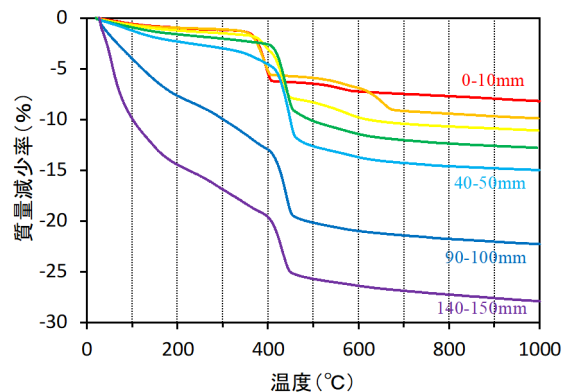


図-11 TG による分析結果 (昇温時 CO<sub>2</sub> フロー, 降温時 N<sub>2</sub> フロー)

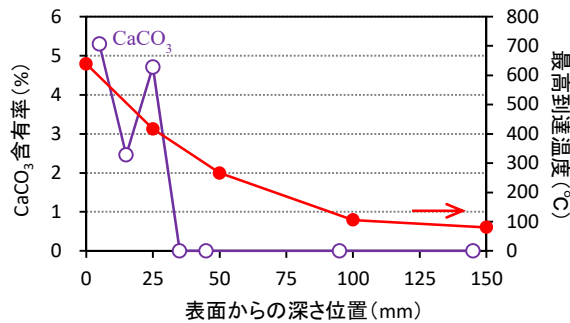
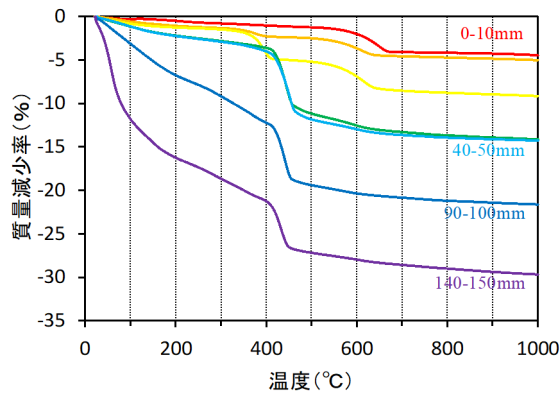


図-12 TGによる分析結果(昇温時 N<sub>2</sub> フロー, 降温時 CO<sub>2</sub> フロー)

環境中の CO<sub>2</sub> ガスの影響範囲や化学反応の特徴などが徐々に明らかになってきた。今後、これらの特徴を理解したうえで、実火災および実環境下における CO<sub>2</sub> 濃度を考慮したセメント組織の炭酸化と中性化深さとの関係、消火活動や外部環境からの水分供給による再水和の影響、コンクリートの配合条件の影響などを整理し、適切な補修・補強方法や診断方法を考えていく必要がある。

#### 4. まとめ

本研究では、一般的な円柱試験体を電気炉で加熱し、試験体内部に受熱温度の勾配を与える方法を確立したうえで、高温下における CO<sub>2</sub> ガスが試験体表面から深さ方向へのセメント組織の化学的変化に及ぼす影響を検討し、以下の結論を得た。

- ・ガス導入管を持つ電気炉を加工し、電気炉前面に円柱試験体を設置して加熱する方法を検討した結果、試験体の加熱面から深さ方向に受熱温度の勾配を与える方法を確立した。
- ・試験体内部に拡散した CO<sub>2</sub> ガスは、400°C以上の受熱温度領域において水を介さずに固体の CaO と反応して CaCO<sub>3</sub> (カルサイト) を生成すると考えられる。
- ・CaCO<sub>3</sub> の生成域(約 400°C以上の受熱域)では、CaO と CaCO<sub>3</sub> が共存することが明らかとなった。これは、

全ての CaO が反応するのに必要な CO<sub>2</sub> が不足することが一因と考えられる。

- ・約 100°C以上の受熱域は乾燥が進んでおり、CO<sub>2</sub> ガスは CaCO<sub>3</sub> の生成域(約 400°C以上の受熱域)を超えて内部へ拡散している可能性が示唆された。
- ・CaCO<sub>3</sub> の生成は、昇温過程および降温過程の双方で生じることが明らかとなった。

謝辞：本稿で示した加熱方法を検討するにあたり、関西保温工業(株)にご指導およびご助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) 日本建築学会：建物の火災診断および補修・補強方法指針・同解説、2015
- 2) M. J. DeJong, F. Ulm: The nanogranular behavior of C-S-H at elevated temperatures (up to 700°C), Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.1-12, 2007
- 3) N. Yuzer, et al.: Compressive strength-color change relation in mortars at high temperature, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1803-1807, 2004
- 4) T. Kawanishi, et al.: A simple method to evaluate the depth of concrete degradation by fire, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.17, pp.639-647, 2019
- 5) 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
- 6) 新大軌, 吉田夏樹, 俵あかり, 高橋周：加熱によるセメント硬化体の化学的変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.649-654, 2017
- 7) 吉田夏樹, 奥村勇馬, 新大軌：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, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.551-556, 2019
- 8) 八代大生, 新大軌, 吉田夏樹, 奥村勇馬：火災によるセメント硬化体の炭酸化メカニズムに関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.587-592, 2019
- 9) M. Castellote, et al.: Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1633-1644, 2004