

論文 高温加熱されたコンクリートの高浸透性型補修剤による性能回復とその影響要因に関する研究

田場 祐道*1・李 柱国*2・北田 達也*3・江良 和徳*4

要旨: 本研究は、ケイ酸塩と水酸化ナトリウムからなる補修剤の高浸透性の機構を解明し、それを利用した火害を受けたコンクリートの補修効果と影響要因を明らかにするため、補修剤と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応性を調べた。また、強度の異なるコンクリートが $300^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ で加熱した後に補修剤で補修し、力学性能と中性化抵抗性を考察した。その結果、補修によりコンクリートは緻密になり、中性化抵抗性は向上した。また、ケイ酸リチウム系補修剤による補修の場合、圧縮強度は 95%以上回復し、加熱前の強度が低いほど強度の回復率は高かった。なお、水酸化ナトリウムは補修剤と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応を遅延し、その補修剤の高浸透性の原因として確認した。

キーワード: コンクリート, 火害, 補修剤, 性能回復, 水酸化ナトリウム

1. はじめに

コンクリートは火害を受けると 200°C 以上で強度およびヤング係数などの性能が低下する。加熱によってセメント硬化体と骨材がそれぞれ異なった膨張挙動を示すことでひび割れが生じる。また、加熱による脱水などで水和生成物の変質・分解が生じる¹⁾⁴⁾。日本建築学会の「建築物の火害診断および補修・補強方法 指針・同解説」では、コンクリート表面の受熱温度が 300°C 以上 500°C 以下、かつコア強度が設計基準強度を下回る場合には劣化部分を除去して打ち直し、受熱温度が 500°C 以上を超える場合及びひび割れ幅が数 mm 以上の場合には、劣化部分除去後に打ち直してひび割れ補修や防錆処理を施すと規定している⁵⁾。加熱されたコンクリートを再養生すると、その性能はある程度回復するが、加熱前の水準には戻らない。また、 500°C 以上で受熱すると水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) が酸化カルシウム (CaO) や炭酸カルシウム (CaCO_3) に変化し、アルカリ性は低下する。

火害後のコンクリートに対する従来の補修方法として充填工法、表面含浸工法などがある。充填工法では、エポキシ樹脂やポリマーセメントなどが使われ、大きなひび割れを補修することができるが、微細なひび割れを補修することができず、コンクリート内部の改質も期待できない。

ケイ酸塩系表面含浸工法は、ケイ酸ナトリウムやケイ酸リチウムをコンクリートの表面から浸透させ、コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応することで、補修する工法である⁶⁾。しかし、表面含浸材は、コンクリート表面の数 mm 程度しか浸透できず、内部まで補修することはできない⁷⁾。

李らはケイ酸ナトリウムを主成分とするコンクリート改質剤の塗布による火災後の補修を試みたが、改質剤の浸透深さは数 mm 程度であり、高い補修効果がみられなかった⁸⁾。この問題を解決するために、李は、ケイ酸リチウムやケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合液を主成分とした高浸透型補修剤を開発した⁹⁾。しかし、冷却方法およびコンクリート調合の違いによる補修効果および補修剤の高浸透性のメカニズムは明らかになっていない。本研究では、 $300^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ で加熱したコンクリートを新規開発した高浸透型補修剤で補修した後に、力学性能試験と促進中性化試験、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行い、加熱温度、冷却方法およびコンクリートの加熱前の強度レベルが性能回復に与える影響を検討した。また、補修剤と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物で X 線回折分析 (XRD) を行い、この補修剤の高浸透性のメカニズムを調べた。

表-1 コンクリートの調合と力学性能

シリーズ	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)									圧縮強度 (N/mm ²)	ヤング係数 (kN/mm ²)
			W	C	BFS	S①	S②	S③	G①	G②	WR		
S1	68	50	164	241	-	276	643	-	1000	-	2.7	24.4	26.9
S2	53	47	164	309	-	254	591	-	1020	-	2.9	40.7	31.0
S3	42	44	163	388	-	-	-	776	-	1002	2.9	47.2	40.6
S4			-	194	194	-	-	-	-	-	-	-	46.3
S5	35	38	165	471	-	650	-	-	1050	-	3.5	61.5	41.8

*1 山口大学大学院 創成科学研究科 大学院生 (学生会員)

*2 山口大学大学院 創成科学研究科 教授 博士(工学) (正会員)

*3 極東興和 (株) 補修部 工修 (正会員)

*4 極東興和 (株) 補修部 博士(工学) (正会員)

表-2 コンクリートの使用材料

材料	種類	産地又は品名	表乾密度 (g/cm ³)	粗粒率又は 実積率
S	① 砕砂	世羅郡世羅町戸張産砕砂	2.58	2.9
	② 加工砂	三次市甲奴町小童産加工砂	2.58	2.7
	② 海砂	佐賀県唐津市産海砂	2.73	2.9
G	① 砕石	府中市阿佐長産砕石(20~5mm)	2.81	60.6% (実積率)
	② 砕石	宇部市産砕石(20~5mm)	2.57	59.2% (実積率)
C	普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm ³ , 比表面積 3500cm ² /g)			
BFS	JIS4000 級高炉スラグ微粉末(密度 2.9g/cm ³ , 比表面積 4279cm ² /g)			
WR	シリーズ S1~S4 : AE 減水剤標準形			
	シリーズ S5 : 高性能 AE 減水剤標準形			

2. 実験概要

2.1 使用材料と調合

本研究で使用したコンクリートの調合と圧縮強度、ヤング係数を表-1 に示す。シリーズ S1 は、単位セメント量が少ないため実際のコンクリート工事で使用されないが、本研究では低強度の供試体を作製するため、このような調合を使用した。普通強度から高強度までのコンクリートを計 5 種類使用した。コンクリートに使用した材料を表-2 に示す。供試体は直径 10×高さ 20cm の円柱供試体である。

補修剤の材料として、35 号ケイ酸リチウム(Li₂O・nSiO₂, SiO₂ : 21%, Li₂O : 3.0%, pH : 11, モル比 3.4, 25°C の粘度が 15mPa・s, 以下, Li と称する)および 2 号のケイ酸ナトリウム(Na₂O・nSiO₂, SiO₂ 28.8, Na₂O 11.3, 比重 1.46g/cm³, 以下, WG と称する), 10M の水酸化ナトリウム水溶液(NaOH, 質量濃度 32%, 比重 1.33g/cm³, 以下, NH と称する)を使用した。ケイ酸塩系(Li 系)は Li と NH, ケイ酸ナトリウム系(WG 系)は WG と NH をそれぞれ主成分とし、水を加えて濃度調整したものである。表-3 に Li 系と WG 系補修剤の成分と構成を示す。2 種類の補修剤は NH を使用するため、ASR 反応性のない骨材を使用したコンクリートに対して使用を限定とする。

2.2 加熱方法・冷却方法・補修方法

図-1 に加熱方法及び冷却方法を示す。28 日材齢の供試体を小型電気炉で加熱した。昇温速度を 2~3°C/分とし、目標温度(300°C, 500°C, 650°C)を 5 時間維持した。昇温速度を遅くし、目標温度の維持時間を長くすることにより電気炉

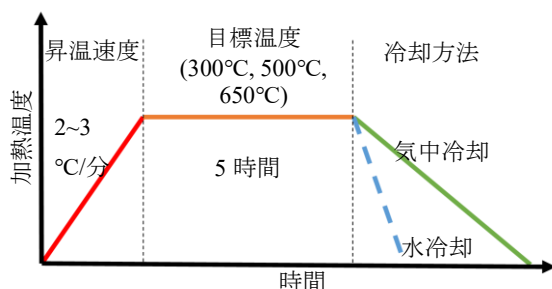


図-1 加熱方法及び冷却方法

表-3 補修剤の構成

補修剤の記号	体積比			
	Li	WG	NH	水
Li 系	2	-	1	2
WG 系	-	1	1	2

内の温度と供試体内部の温度の差はなかったと考えられる。加熱後、電気炉内において自然冷却(気中冷却)または 30 分間の散水による水冷却を行った。気中冷却後に、温度 20±2°C, 相対湿度 60±5%の室内で 3 日間保管した。水冷却は散水した後に、気中冷却と同様に室内で 3 日間保管した。その後、20±2°Cの室内で補修を行った。冷却方法の違いによって補修開始時点のコンクリートの含水率は異なったが、本研究では測定しなかった。

予備実験の結果によって、マットを使った塗布工法は補修剤は、持続的に供給することで、コンクリートの深くまで浸透することができるが、円柱試験体の中心まで浸透するには長い時間が必要である。このため、無圧力による浸漬方法(シリーズ S1~S4)と加圧注入方法(シリーズ S5)で補修を行った。シリーズ S5 は緻密で補修剤が浸透しにくいと考え、加圧注入方法を採用した。浸漬の場合は密閉できる容器に補修剤を入れ、供試体を浸漬した。補修剤がコンクリートの内部に浸透できるかどうかを確認するために、未加熱の供試体を Li 系補修剤に浸漬し 24 時間後に取り出して、供試体を割り内部まで浸透したのを目視により確認した(写真-2 を参照)。補修効果を考察することを主目的とした本研究では、写真-1(a)に示すように十分に供試体内部まで補修剤を浸透させるために、強度別に合わせて 3 日と 7 日に浸漬日数を変えて浸漬を行った。加圧注入の場合、供試体の断面の中心に深さ 60mm, 直径 10mm の削孔を行い、削孔部分にパッカーとカプセルを取り付け、コンプレッサーによって 0.5MPa の圧力で補修剤をコンクリート表面に補修剤が染み出すまで注入した。加圧注入の様子を写真-1(b)に示す。注入後、削孔部分にエポキシ樹脂を充填した。補修後に、供試体を温度 20±2°C, 相対湿度 60±5%の室内で 28 日間気中養生した後、測定試験を行った。また、補修剤の高浸透性のメカニズムを検討した。各試験を以下に詳述する。



(a) 浸漬

(b) 加圧注入

写真-1 浸漬・加圧注入の様子

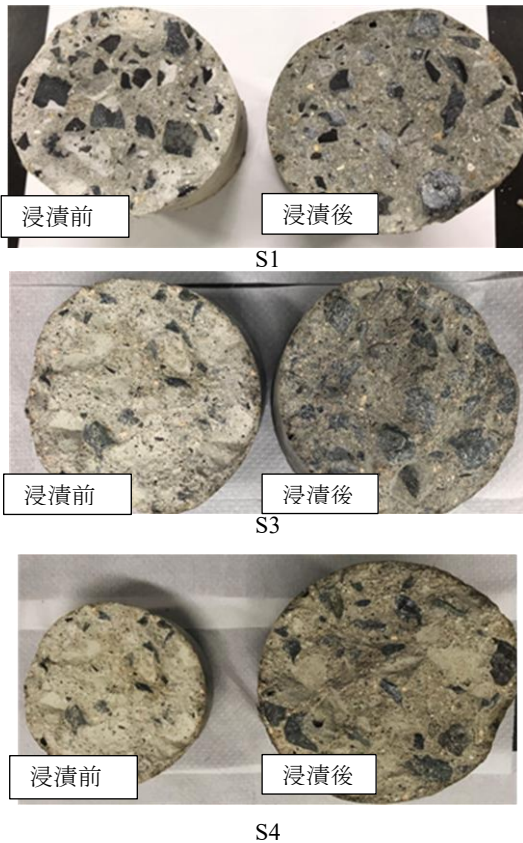


写真-2 内部まで浸透している様子

2.3 試験方法

(1) 圧縮強度・ヤング係数

補修後の力学性能の回復程度を考察するため、JIS A 1108 と JIS A 1149 に準じて、供試体を加熱前と 300°C、500°C、650°C で加熱した後、補修したコンクリートの圧縮強度とヤング係数を測定した。シリーズ S1 を使用して、冷却方法別と補修剤別の補修効果の違いを考察した。シリーズ S1、S3~S5 を使用して、加熱前の圧縮強度が、加熱後、Li 系補修剤で補修した場合の力学性能の回復率に与える影響を考察した。

(2) 促進中性化試験

シリーズ S1 を使用し、加熱直後の供試体と加熱後 (500°C、650°C) に Li 系補修剤で補修した供試体に対して、JIS A 1153 に準じて、20°C、R.H60%、CO₂ 濃度 5% の条件で促進中性化試験を行った。補修した供試体を温度 20±2°C、相対湿度 60±5% の室内で 28 日間保管した。そのため、促進中性化試験開始前の各供試体の含水率は同等であったと考えられる。7 日ごとに供試体をフェノールフタレイン法によって中性化深さを測定した。中性化深さの計測は、切断面の 8 点を計測したものの平均値とした。

(3) 補修後の内部構造の変化

シリーズ S2 とシリーズ S5 の圧縮試験後の供試体の破片を使って、SEM によって加熱直後と Li 系補修剤で補修した後の内部構造の変化を観察した。

表-4 Ca(OH)₂ と補修剤の混合物と測定時期

シリーズ	調査内容
i	Li と Ca(OH) ₂ を液個比 2 で混合
ii	Li+NH(体積比 1:1) と Ca(OH) ₂ を液個比 1 で混合。2 日後 XRD 分析した。
iii	Li+NH(体積比 1:1) と Ca(OH) ₂ を液個比 1 で混合。40 日後 XRD 分析した。

(4) 補修剤と Ca(OH)₂ の反応特性

従来のケイ酸塩系含浸材はコンクリートに存在する Ca(OH)₂ と反応して CSH ゲルを生じる。内部浸透できないのは Ca(OH)₂ との反応生成物とその浸透を阻害するためである。本研究で使用した補修剤の高浸透性のメカニズムを解明するために、補修剤と Ca(OH)₂ の反応性を考察した。Li や WG に NH を加えた溶液と Ca(OH)₂ を混ぜ、その硬さの経時変化をビーカー針装置で測定した。また、混合物の反応生成物を X 線回折分析(XRD)によって考察した。使用した Ca(OH)₂ は純度が 96% のものである。

まず、Li、WG をそれぞれ NH と所定の体積比(2:1, 1:1, 1:2)で混ぜた。次に、各溶液と Ca(OH)₂ を液固比 1.0 で混合した。この混合物を半径 50mm のビーカーに 30mm の高さまで入れた。試料上部から直径 1mm の終結時間測定用標準針を自由落下させ、貫入深さを測定した。貫入深さを 0 分~720 分まで計 7 回測定した。

NH の添加有無による補修剤と Ca(OH)₂ の反応生成物の相違を調べるために、表-4 に示した 3 種類のサンプルに対して XRD 分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度

加熱前の圧縮強度(表-1 を参照)を 100% とし、加熱直後、補修後の供試体の圧縮強度の回復率を算出した。冷却方法別と補修剤別の圧縮強度の回復率(シリーズ S1)を図-2 に示す。300°C~650°C で加熱し、補修した供試体の圧縮強度の回復率は 80% 以上であった。気中冷却後に Li 系補修剤で補修した場合、圧縮強度は 95% 以上回復した。また、補修した供試体の場合、気中冷却の方が水冷却よりも回復率は大きかった。これは、散水により急激に冷やされたことでひび割れが多く生じたためであると考えられる。300°C~650°C で加熱し、補修しない供試体の場合、圧縮強度の回復率が 80% 以下であり、水冷却の方が気中冷却よりも回復率は大きかった。これは、冷却に使用した水により、分解した水和反応生成物が再水和反応したためであると考えられる。Li 系と WG 系の補修剤を比較すると、Li 系補修剤による補修の方が強度は大きく回復した。これは、Li 系補修剤が Ca(OH)₂ と反応することだけ

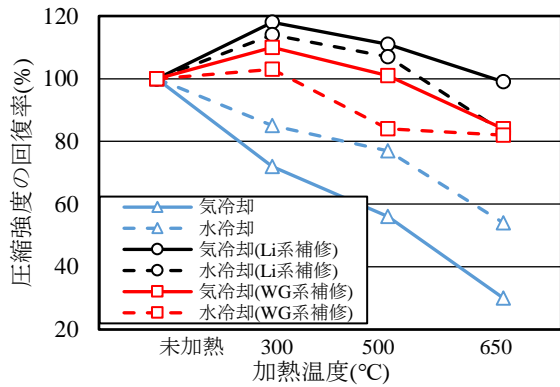


図-2 圧縮強度の回復率に及ぼす加熱温度と冷却方法の影響(シリーズ S1)

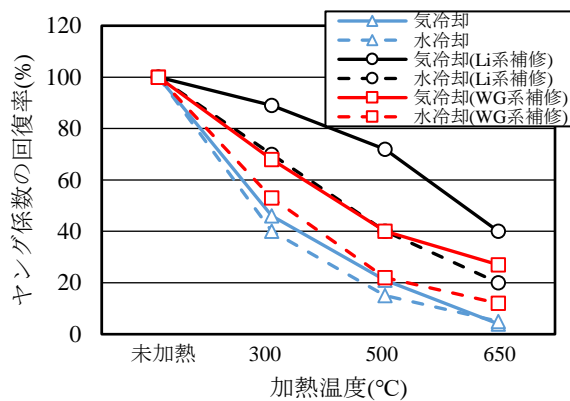


図-4 ヤング係数の回復率に及ぼす加熱温度と冷却方法の影響(シリーズ S1)

でなく、乾燥固化の影響があると考えられる。

次に、加熱前の強度が圧縮強度の回復率に及ぼす影響を図-3に示す。強度 24.4~47.2N/mm²のシリーズ S1~S4の回復率は80%以上であった。加熱前の強度が低いほど、回復率は高い傾向が見られた。これは加熱前の強度が高いほどセメントの水和反応生成物の量が多く、受熱による分解が多いため、補修によるケイ酸塩反応が生じて、CSHゲルの回復率が低強度コンクリートより少ないためであると考えられる。Li系補修剤は500°C以上の加熱でも低強度や高強度コンクリートの圧縮強度を75%以上回復させた。

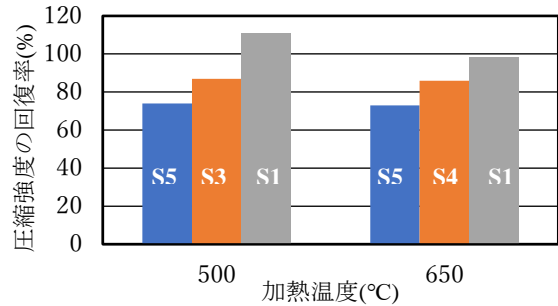


図-3 圧縮強度の回復率に及ぼす加熱温度と加熱前の強度の影響(Li系補修剤で補修)

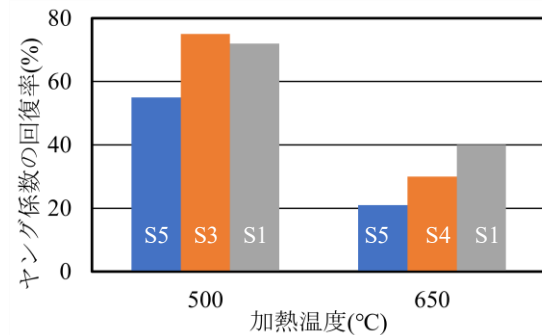


図-5 ヤング係数の回復率に及ぼす加熱温度と加熱前の強度の影響(Li系補修剤で補修)

3.2 ヤング係数

加熱前のヤング係数(表-1を参照)を100%とし、加熱直後、補修後のヤング係数の回復率を算出した。冷却方法別の回復率を図-4に示す。300°C、500°Cに加熱した後に気中冷却し、Li系補修剤で補修した供試体のヤング係数は70%以上回復した。冷却方法別のヤング係数の回復率は、気中冷却の方が水冷却よりも高くなり、圧縮強度の回復挙動とほぼ同じ傾向であった。また、ヤング係数の回復に及ぼす加熱前の強度の影響を図-5に示す。シリーズ S1, S3の500°C加熱の場合、補修することでヤング係数は70%以上回復した。しかし、650°C加熱の場合、補修してもいずれのコンクリートのヤング係数は40%程度しか回復しなかった。

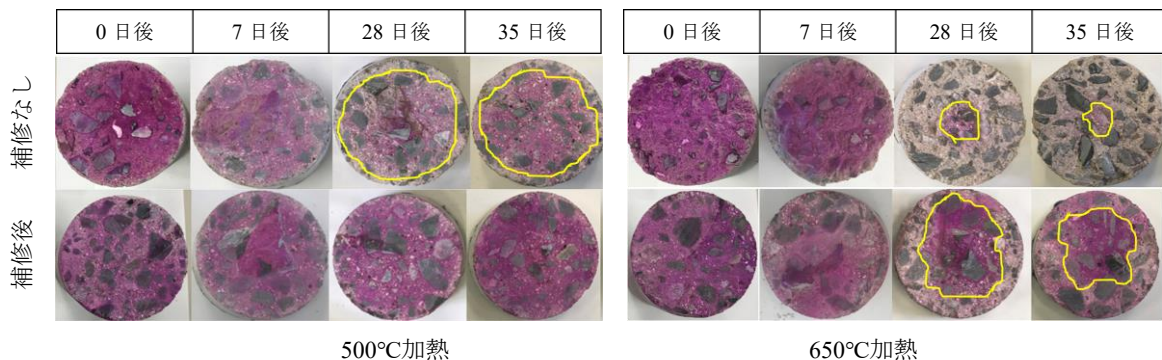


写真-3 促進中性化試験後の断面の呈色状況(シリーズ S1, Li系補修剤で補修)

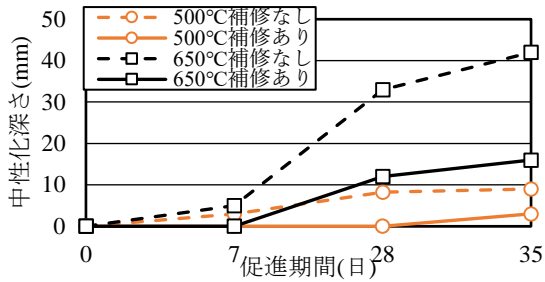


図-6 中性化深さと促進中性化期間の関係
(シリーズ S1, Li 系補修剤で補修)

3.3 中性化抵抗性

フェノールフタレイン溶液を噴霧した供試体断面の呈色状況を写真-3 に示し、中性化促進期間 35 日までの中性化深さを図-6 に示す。補修されたコンクリートは、加熱後・未補修に比べ、中性化抵抗性が高くなった。また、500°C 加熱の場合、補修することで中性化深さは数 mm 程度であり、35 日までほぼ中性化が進行していなかった。補修により、供試体が緻密になり、外的劣化要因である CO₂ が内部に侵入しにくくなったためであると考えられる。

3.4 内部構造の変化

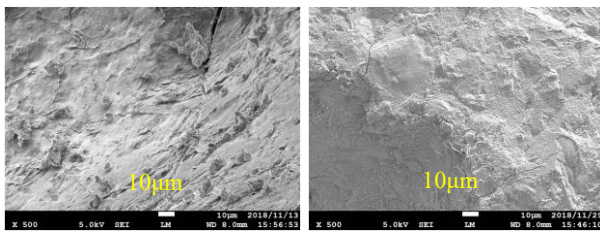
シリーズ S2, S5 の 500°C や 650°C で加熱した直後と補修後の SEM 画像を写真-4 に示す。加熱直後では、微細なひび割れや細孔が多くみられ、加熱温度が高いほど、微細

なひび割れや細孔は多かった。しかし、Li 系補修剤で補修すると、加熱前の強度に関わらず、微細なひび割れや細孔が少なくなり緻密になった。また、500°C 加熱の場合、補修後の内部構造の変化は 650°C 加熱に比べ多くみられた。

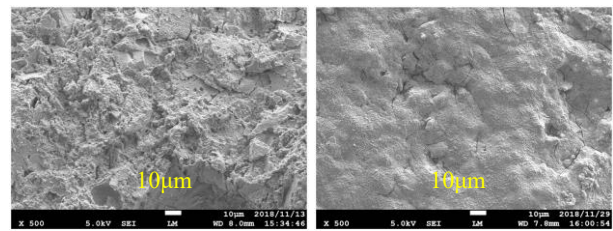
3.5 補修剤の高い浸透性の機構

補修剤と Ca(OH)₂ の混合物の貫入深さの経時変化を図-7 に示す。Li や WG の単体は Ca(OH)₂ とすぐに反応したため、貫入深さの測定は不能であった。しかし、図-7 に示すように、Li や WG に NH を加えると、凝結時間は長くなった。NH の添加率が高いほど、凝結時間の遅延効果は高くなる傾向が見られた。

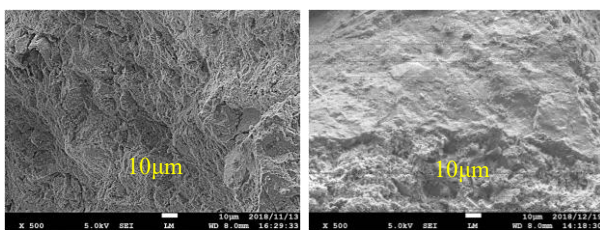
XRD 分析の結果を図-8 に示す。(i) の場合、Ca(OH)₂ と Li の反応が生じ、30°C 付近にケイ酸カルシウム(CS) が生成した。(ii) の場合、NH を加えて短時間では、CS は生じなかった。(iii) の場合、NH を加えて長時間が経つと、(i) と同様に 30°C 付近に CS が生じた。Li の単体と Ca(OH)₂ はすぐに反応したが、NH を加えることで Ca(OH)₂ と Li の反応を遅延することが確認された。補修剤がコンクリート内部の Ca(OH)₂ とすぐに反応してしまうと、表面から緻密になり、内部まで補修剤が浸透しにくくなると考えられる。本研究で使用した補修剤は、コンクリート内の Ca(OH)₂ との反応が遅いことにより、反応生成物は補修剤の浸透を阻害せ



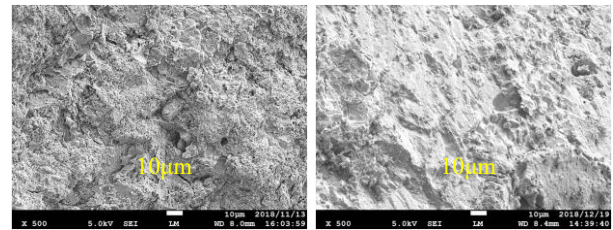
500°C 加熱(左: 加熱直後, 右: 補修後)
シリーズ S2 のコンクリート供試体 (Li 系補修剤で補修)



650°C 加熱(左: 加熱直後, 右: 補修後)
シリーズ S2 のコンクリート供試体 (Li 系補修剤で補修)

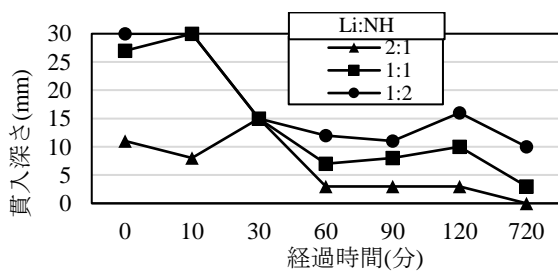


500°C 加熱(左: 加熱直後, 右: 補修後)
シリーズ S5 のコンクリート供試体 (Li 系補修剤で補修)

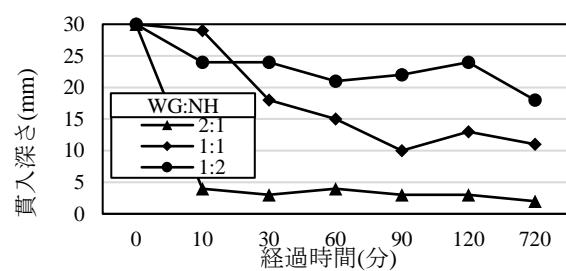


650°C 加熱(左: 加熱直後, 右: 補修後)
シリーズ S5 のコンクリート供試体 (Li 系補修剤で補修)

写真-4 SEM 画像 (500 倍)



a) Li と Ca(OH)₂ の混合物



b) WG と Ca(OH)₂ の混合物

図-7 補修剤と Ca(OH)₂ の混合物の貫入深さと経過時間の関係

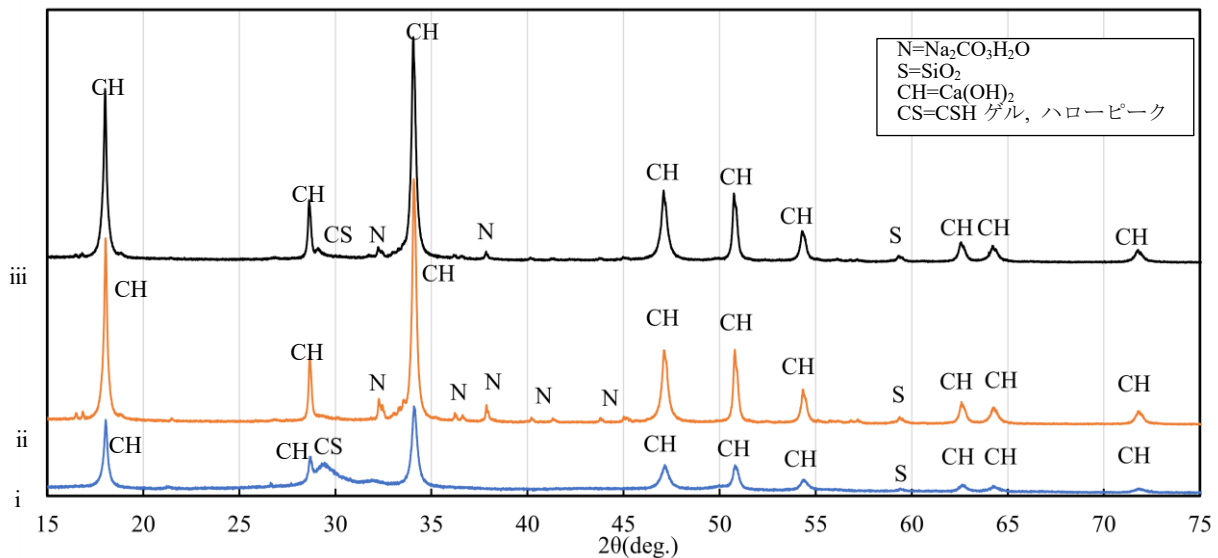


図-8 X線回折分析結果

ず、コンクリート内部まで補修剤が浸透することができる
と考えられる。

4. 結論

本研究では、ケイ酸塩と水酸化ナトリウムを主成分とした高浸透型補修剤の使用効果と性能回復の影響要因を明らかにするために、力学性能試験と促進中性化試験を行い、補修後の内部構造の変化を考察し、補修剤と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応特性を検討した。得られた結果を以下のようにまとめる。

- 1) 補修されたコンクリートの圧縮強度は冷却方法によって異なり、水冷却よりも気中冷却の方が回復率は高く、 $300^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ で加熱したコンクリートをLi系補修剤で補修した場合、圧縮強度は95%以上回復し、WG系補修剤で補修した場合、80%以上回復した。また、加熱前の圧縮強度が低いほど補修による回復率は高かった。 $500^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ で加熱した後にLi系補修剤で補修した場合、加熱前の圧縮強度に関わらず、70%以上回復した。ヤング係数の回復率に及ぼす冷却方法の影響は、圧縮強度とほぼ同じ傾向であった。また、 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ で加熱し、気中冷却したコンクリート(シリーズS1, S3)は、Li系補修剤で補修するとヤング係数は70%以上回復した。しかし、冷却方法と補修剤に関わらず、 650°C に加熱した場合は、ヤング係数の回復率は40%以下であった。
- 2) 補修することで、コンクリートの中性化抵抗性は加熱直後より高くなり、 500°C で加熱した場合、35日までの促進中性化期間ではほぼ中性化は進行しなかった。
- 3) 補修することで、加熱したコンクリートは微細なひび割れや細孔が減少し、緻密になった。
- 4) LiやWGにNHを加えることで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応が遅くなる。そのため、LiやWGの単体に比べ、NHを加えた補修剤はコンクリート内部まで浸透することができる。

参考文献

- 1) 李柱国・流田靖博・杉原大祐：高温加熱を受けたコンクリートの再養生による性能変化と回復に関する研究—質量、長さ、動弾性係数および超音波伝播速度について、セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.363-370, 2016.3
- 2) 李柱国・流田靖博：高温加熱を受けたコンクリートの再養生による性能変化と回復に関する研究—鉄筋との付着強度について、セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.371-378, Vol.69, 2016.3
- 3) 李柱国・流田靖博・杉原大祐：高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する実験的考察 その4、気中再養生による凍結融解抵抗性の変化, 第69回セメント技術大会講演要旨, pp.113-114, 2015.5
- 4) 李柱国：高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する実験的考察 その5、ひび割れの変化, 第69回セメント技術大会講演要旨, pp.115-116, 2015.5
- 5) 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, pp.84-86, 2015.2
- 6) 土木学会：けい酸塩系表面含浸工法的设计施工指針(案), コンクリートライブラリー137号, 2012.7.
- 7) 染谷望, 加藤佳孝：けい酸塩系表面含浸材の浸透機構および改質効果に関する基礎的検討, コンクリート工学論文集, Vol.25, pp.181-189, 2014
- 8) 李柱国, 李慶濤：高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, vol.75, No.666, pp.1375-1382, 2011.8
- 9) 李柱国：コンクリートの補修剤, 特願 2018-058567, 2018年3月26日出願, 公開 2019-172564, 2019年10月10日公開