

論文 高温加熱を受けたモルタルの性能回復に及ぼす冷却・再養生・補修条件の影響

北田 達也*1・江良 和徳*2・田場 祐道*3・李 柱国*4

要旨: ケイ酸リチウムと苛性ソーダの混合液からなる補修剤は、高温加熱により劣化したコンクリートに対し浸透性が優れ、性能の回復効果がある。本稿では、性能回復率の影響要因を明らかにするために、500℃で加熱されたモルタル供試体の補修剤における浸透試験を行い、補修剤の混合比率、冷却方法および加熱後の再養生方法が圧縮強度の回復率に与える影響を考察した。その結果として、1) 水中冷却後に気中で再養生された場合に最も強度は低い。2) 冷却方法・再養生方法によらず、補修後の圧縮強度は加熱前の90%以上に回復した。3) 補修されたモルタル中のひび割れと空隙が減少し、石英が増加したこと等が確認された。

キーワード: コンクリート, 高温加熱, 性能回復, 力学性能, ケイ酸リチウム

1. はじめに

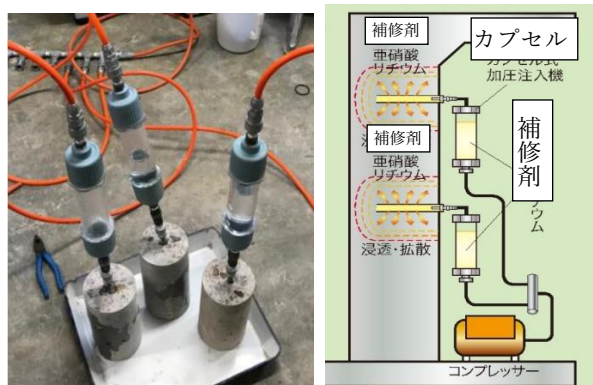
日本での火災の出火件数は年間 3~6 万件程度であり、そのうち建築構造物が全火災の約 55%で最も高い比率を占めている¹⁾。一方、土木コンクリート構造物の火災は交通量や輸送量の増加により道路トンネルの事故件数が増加の傾向を示し、近年では毎年 20~30 件程度発生している。コンクリートは火災などにより高温加熱を受けると、セメントの水和反応生成物の分解・変質及びセメントペーストと骨材の間に不均一の膨張や収縮が生じ、コンクリートの内部組織が破壊され、強度及び弾性係数などの力学性能が低下する²⁻⁵⁾。高温加熱を受けた水セメント比 25~50%のコンクリートの圧縮強度は600℃では常温強度の30~45%になる。また、水酸化カルシウムが高温で分解すると、コンクリート中のアルカリ性が失われる。さらに、コンクリートの表面にひび割れが多数発生するため、物質侵入抵抗性が低下し、外的要因になる物質が内部に侵入し拡散しやすくなる。また、水中で再養生すれば、その性能はある程度まで回復するものの、受熱前の水準まで回復しない。

李らはケイ酸ナトリウムを主成分とする市販のコンクリート表面含侵材の塗布によって火災後の内部補修を試みたが、表面含侵材の浸透深さは数 mm 程度に限られるため高い補修効果が見られなかった⁶⁾。この問題を解決するために、李らは、ケイ酸リチウムやケイ酸ナトリウムと苛性ソーダの混合水溶液を主成分とした高浸透性型ケイ酸塩系の補修剤を開発した⁷⁾。また、アルカリシリカ反応等によるコンクリート劣化の補修に用いられる亜硝酸リチウム内部圧入工法のカプセル式圧入工法⁸⁾を活用した補修剤の加圧注入や、浸漬による補修を行い、300~650℃で加熱劣化した高強度コンクリー

トや、普通強度コンクリートの圧縮強度を70%~80%以上回復させることを実現した⁹⁾。カプセル式内部圧入工法の概念図と圧入の様子を図-1に示す。

しかし、補修剤の調合は検討の余地が多く、回復率の影響要因は明らかにされていない。また、高温加熱後のコンクリートの性能については加熱後の冷却方法や養生方法の影響が大きいと考えられ、水中養生した場合は90%程度まで圧縮強度が回復したという報告もあるが、多くは加熱冷却後直後に水中再養生によって性能回復を促進したケースが多い。しかし、実構造物の火災後から補修に至るまで最低でも数か月程度の一定のインターバルが生じると考えられる。

そこで、本稿ではモルタル供試体を用いて、500℃の加熱後に一定の期間に保管した後に補修剤を用いた補修を行い、補修剤の調合および加熱後の冷却方法、養生方法等の各条件が圧縮強度に与える影響を検討し、補修後の化学組成および内部構造の変化を調べた。



(a) 加圧注入の様子 (b) カプセル式内部圧入工法概念図
図-1 カプセル式内部圧入工法による圧入

*1 極東興和 (株) 補修部 工修 (正会員)
*2 極東興和 (株) 補修部 博士(工学) (正会員)
*3 山口大学大学院 創成科学研究科 院生 (学生会員)
*4 山口大学大学院 創成科学研究科 教授 博士(工学) (正会員)

2. 実験概要

2.1 実験方法

(1) モルタル供試体の作製

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」の配合及び作成方法に従って4×4×16 (cm)の供試体を作製した。作成後に28日間標準水中養生し、コンクリートカッターを用いて切断して、4×4×4 (cm)の立方供試体を作製した。

(2) モルタル供試体の加熱と冷却

モルタルを水中から取り出し、気中で一日間乾燥した後、小型電気炉を用いて加熱した。その時、昇温速度は2~3°C/分、目標加熱温度を500°Cとし、目標温度を5時間維持した。加熱した後に、下記の2種類の方法のいずれで冷却した。

- ・気中冷却(a)：加熱直後に供試体を電気炉から取り出し、室内において室温になるまで冷却した。
- ・水中冷却(w)：加熱直後に供試体を電気炉から取り出し、室温になるまで水中で急冷却した。

加熱と冷却のレジームを図-2に示す。

(3) モルタルの再養生・補修方法

- ・気中養生(A)：実験室に保管して28日間気中養生を行った。その際に室温及び湿度の管理は行わなかった。
- ・水中養生(W)：水槽内に保管して28日間水中養生を行った。その際に水温の管理は行わなかった。
- ・補修(R)：補修剤に3日間浸漬した後、28日間気中で養生した。浸漬補修の様子を図-3に示す。

(4) 強度測定

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて測定し、3本の平均値を圧縮強度とした。各供試体の条件を表-1に示す。なお、補修を行ったaAR、wARについては、補修後7日と28日で強度の測定を行った。

(5) 内部構造と反応生成物

補修前後の供試体を用いてそれらの内部構造を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、X線回折装置(XRD)による化学分析を行った。XRD分析は、粉末法で行われ、測定条件として、線源にCuK α を用い、管電圧45kV、管電流200mA、スキャンスピード10.00°/minとした。

2.2 補修剤の調査

既往研究⁹⁾は、ケイ酸塩系の含浸材に適切な割合で苛性ソーダを混合すれば、浸透性が高くなることを確認した。これは、苛性ソーダが珪酸塩と水酸化カルシウムの反応を阻害するためである。図-4は、500°Cで加熱されたモルタル供試体を3種類の溶液中に3時間浸漬を行い、浸漬深さを比較したものである。ケイ酸リチウムと苛性ソーダ水溶液のいずれは、単体では浸透性が悪く試験体の中心まで浸透することは出来なかったが、両者を混合した補修剤は浸透性が大幅に向上し、中心まで浸透した。

表-1 圧縮強度測定供試体

シリーズ	加熱温度	冷却方法	加熱後の処置		
			0~28日	29~日	
a	500°C	気中冷却	-	-	
aA			気中養生	-	-
aAW				水中養生	水中養生
aAR			補修	補修	
w		水中冷却	-	-	
wA			気中養生	-	-
wAW				水中養生	水中養生
wAR			補修	補修	
aW		気中冷却	水中養生	-	
wW		水中冷却			

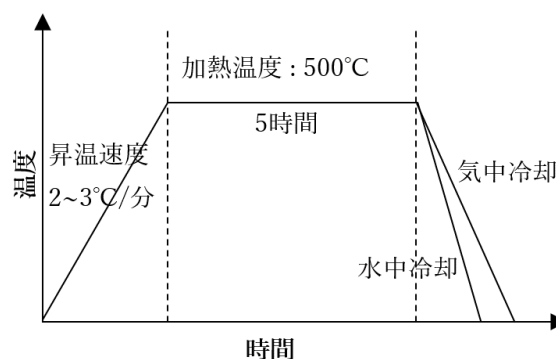
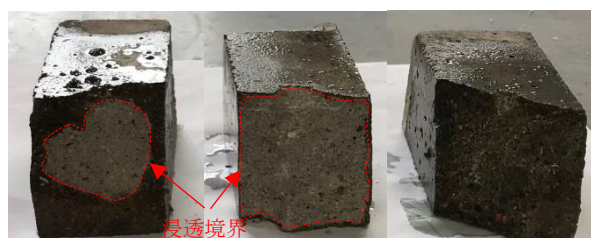


図-2 加熱と冷却のレジーム



図-3 浸漬補修の様子



苛性ソーダ水溶液 ケイ酸リチウム 補修剤

図-4 1日浸漬の場合における補修剤の浸透性

表-2 に、本研究で検討した補修剤の調合を示す。ケイ酸塩系含浸材は改質機構の違いから固化型ケイ酸塩系と反応型ケイ酸塩系に分けられる¹⁰⁾。本稿では、補修剤の最適な調合を検討するため、固化型ケイ酸塩系として、ケイ酸リチウムと苛性ソーダを使用し、割合を変えて調合①～⑤とした。また、反応型ケイ酸塩系として調合⑥では、ケイ酸ナトリウムと苛性ソーダの混合水溶液を使用した。ここで、ケイ酸リチウムは市販の35号ケイ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) の原液であり、 SiO_2 : 21%, Li_2O : 3.0%, pH11 を有している。また、モル比 : 3.4 で、25°Cの粘度 $15\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下であった。一方、苛性ソーダ水溶液(NaOH)の質量濃度が32%, モル濃度が10M, 比重が1.33であった。なお、ケイ酸ナトリウムは、JIS K 1408の1号水ガラスと水を1:1の体積比で調製したものであった。

3 実験結果および考察

3.1 補修剤の調合の影響

補修後の圧縮強度の残存率を図-5 に示す。なお、加熱前の圧縮強度 $57.1\text{N}/\text{mm}^2$ を100%とした。

まず、気中冷却後に補修された aAR シリーズではケイ酸リチウム:苛性ソーダの体積比を2:1, 2:3 とした調合①, ②の圧縮強度の残存率が最も高く、材齢 28 日の圧縮強度の残存率はそれぞれ 96.3%, 96.8%となった。一方、ケイ酸リチウム : 苛性ソーダの体積比を 2:3 とした調合③の圧縮強度の残存率は 82.7%であり、調合①, ②と比較して低かった。これは、ケイ酸リチウムの有効成分が少なく、反応生成物が少なかったためであると考えられる。また、水を添加せず、補修剤の濃度を高くした調合④, ⑤の圧縮強度の残存率はそれぞれ 87.4%, 80.9%に留まり、調合①, ②と比較して低い傾向が見られた。これは、補修剤の濃度が高い為、微細な空隙まで十分に浸透しなかったためであると推測している。一方、ケイ酸ナトリウムを使用した調合⑥の圧縮強度の残存率は 79.7%と最も低かった。前述したように、ケイ酸ナトリウム系は反応型であり、固化型のケイ酸リチウム系が乾燥固化による

表-2 補修剤の調合

記号	ケイ酸リチウム	苛性ソーダ	ケイ酸ナトリウム	水
①	2	1	-	2
②	3	2	-	3
③	2	3	-	3
④	3	2	-	-
⑤	2	3	-	-
⑥	-	1	2	4

※体積比

強度の増加が起り得るのに対し、ケイ酸ナトリウムは固化せず、強度の増加に繋がらなかった可能性が考えられる。また、反応型のケイ酸塩系の場合は、中性化によりアルカリ性を失ったコンクリートに適用した場合、効果が十分に得られない¹⁰⁾ことや、使用したケイ酸ナトリウムに SiO_2 の含有量がケイ酸リチウムを用いた補修剤に比べて少ないことも要因として考えられる。

一方、水中冷却した wAR シリーズでは補修後の圧縮強度残存率に補修剤の調合による差はあまりみられなかったが、気中冷却した aAR シリーズでは①, ②の調合の圧縮強度の残存率が高いのに対し、wAR シリーズはやや低い傾向があった。冷却方法によって性能回復の傾向が異なった理由として、分解したセメントの水和反応生成物は再水和反応を生じる程度が、冷却時に水の供給の有無によって異なると考えられる。つまり、気中冷却された aAR シリーズの場合は、水中冷却された wAR シリーズと比較して供試体内部は乾燥状態にあり、再水和反応に必要な水分が配給されることで、より強度の回復がみられたと考えられる。また、aAR シリーズと同様に、水を調合せず補修剤の濃度を高くした調合④, ⑤の28日圧縮強度の残存率はそれぞれ 85.0%と 80.9%と低い傾向があった。

また、材齢 7 日と材齢 28 日の圧縮強度の残存率を比較すると、冷却方法・補修剤の調合に関わらず、圧縮強度は、材齢 7 日で材齢 28 日の 80%以上に達した。

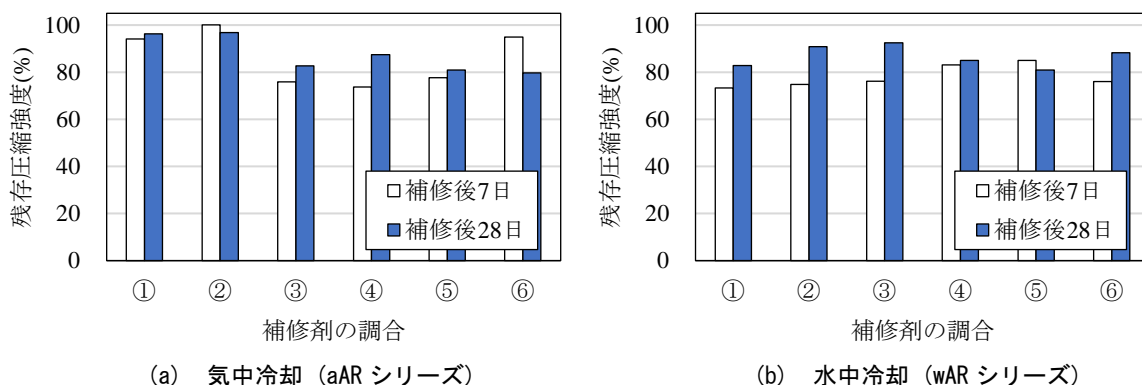


図-5 補修剤の調合が圧縮強度の残存率に与える影響

3.2 冷却方法及再養生方法が圧縮強度に与える影響

調合①の補修剤で補修されたモルタルの 28 日圧縮強度の残存率に与える冷却・養生方法の影響を図-6 に示す。なお、加熱前の圧縮強度 57.1N/mm² を 100%とした。

まず、冷却方法の影響であるが、水中冷却した場合の圧縮強度の残存率は 38.8%で、気中冷却した場合の 83.3%と比較すると半分以上となった。これは、図-7 に示すように、水中急冷されたことにより、気中冷却したシリーズと比較してより多くのひび割れが発生した為であると考えられる。

しかし、水中冷却されたシリーズはその直後に水中養生した場合は 67.6%、28 日間気中養生後にさらに水中養生した場合には 68.6%まで回復した。この結果により、冷却後の水中養生による強度回復は、一定の期間気中で放置された後に水中養生を行った場合と同等であることがわかった。即ち、水中再養生の前の気中放置は、最終の強度回復に悪影響を与えない。

一方、気中冷却されたシリーズの圧縮強度の残存率は、気中冷却後に気中養生した試験体が 75.6%、水中養生した試験体が 80.6%となり、水中再養生のほうが圧縮強度の回復は高かった。

これらの結果により、実構造物においても火災後



左：気中冷却，右：水中冷却

図-7 冷却直後の供試体

の消火方法，消火後の環境は様々であるが，それらの要因が性能回復に大きな影響を与えることが上記の結果よりわかった。

冷却方法・養生方法に拘わらず，補修剤で補修されたモルタルの圧縮強度は，加熱前の圧縮強度の 90%以上になることが認められた。具体的に，気中冷却・気中放置後に補修された aAR シリーズで 96.8%，水中冷却・気中放置後に補修された wAR シリーズで 90.9%まで圧縮強度は回復した。

3.3 補修後の内部構造と化学組成の変化

(1) XRD 分析

XRD の測定結果を図-8 に示す。加熱後の気中冷却されたシリーズは，再養生方法にかかわらず SiO₂ のピークは減少する傾向が見られた。再養生方法によるピークの相違はあまり見られなかった。これは，冷却後の気中放置期間が長く，吸湿によって加熱後に水中再養生した aW シリーズと同様な水分供給があったためであると考

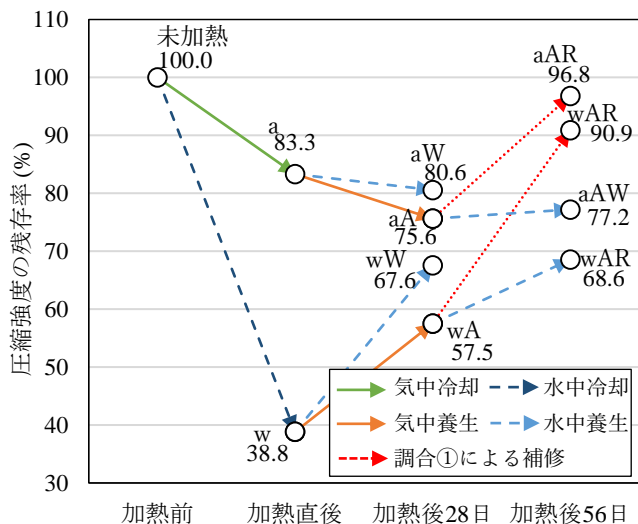
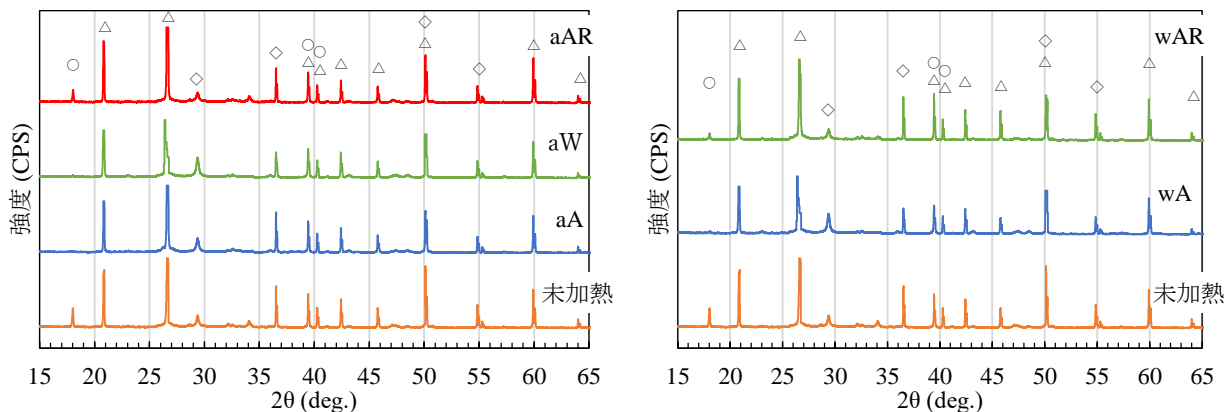


図-6 冷却・養生方法が圧縮強度の残存率に与える影響



(a) 気中冷却したシリーズ

(b) 水中冷却したシリーズ

図-8 X線回折分析結果

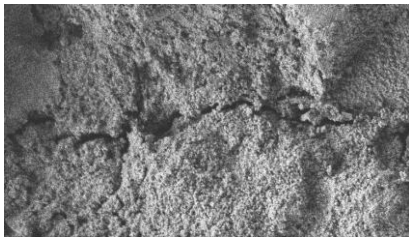
えられる。

一方、補修した aAR シリーズでは SiO_2 は増加する傾向が見られた。これは、固化型のケイ酸塩であるケイ酸リチウムが供試体中で乾燥固化した為であると思われる。なお、補修剤のケイ酸イオンはカルシウムイオンと結合して C-S-H ゲルを生じるが、結晶物ではないため、XRD チャートに現れない。

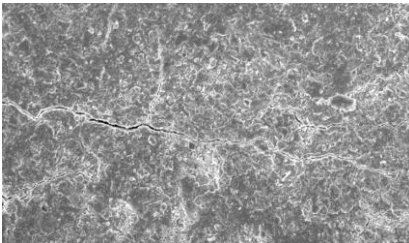
加熱後水中冷却した wA シリーズでも、加熱後気中冷却した aA シリーズと同様の傾向がみられた。水中冷却・気中養生を行った wA シリーズでは SiO_2 や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが減少したが補修後に回復した(wAR シリーズ参照)。

(2) SEM 分析

SEM の結果を図-9 に示す。500°C加熱後気中で養生した aA シリーズはひび割れと空隙が多く見られた。しかし、補修後の aAR シリーズでは、ケイ酸リチウムが固化することにより一部のひび割れと空隙は充填され、供試体は緻密になることが認められた。



(a) aA シリーズ



(b) aAR シリーズ

図-9 SEM 分析結果(2000 倍)

4. まとめ

本研究では、高温加熱を受けたモルタルの圧縮強度に与える冷却・養生方法および補修剤の調合の影響を検討したとともに、XRD 分析と SEM 観察によって補修前後の化学組成と内部構造の変化を考察した。得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 高温加熱されたモルタルの圧縮強度の回復は、加熱後の冷却方法や、再養生方法による影響を大きく受けた。水中冷却の場合に比べ、気中冷却された場合には加熱直後の圧縮強度の残存率は高かった。
- 2) 補修を行わない場合、水中冷却した場合は再養生方法にかかわらず、気中冷却の場合に比べ、強度の回復は少なかった。また、圧縮強度の回復は気中冷却後に水

中養生した場合に高かったが、加熱前の 80.6% に留まり、十分に回復したとはいえない。しかし、ケイ酸リチウムやケイ酸ナトリウムと苛性ソーダの混合水溶液からなる補修剤で補修した場合は、冷却方法にかかわらず、いずれも加熱前の圧縮強度の 90% 以上まで回復した。

- 3) 補修後の圧縮強度は材齢 7 日で材齢 28 日の 80% 以上に達した。
- 4) 補修剤で補修を行った場合、ひび割れと空隙はケイ酸リチウムが乾燥固化することにより充填され緻密化になり、石英(SiO_2)が増加した。

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, pp.84-86, 2015.2
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 李柱国：コンクリート補修剤, 特願 2018-058567, 2018 年 3 月 26 日出願, 特開 2019-172564, 2019 年 10 月 10 日公開
- 8) 江良和徳, 岡田繁之, 三原孝文, 河原健児：亜硝酸リチウム高圧注入によるアルカリ骨材反応抑制効果の検証, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告書, vol.5, pp.189~194, 2005
- 9) 田場祐道, 李柱国：火災で損傷したコンクリートの補修剤に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集(北陸), pp.69-70, 2019.8
- 10) 日本土木学会：けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案), コンクリートライブラリー137, 2012.7.

