

論文 高温加熱を受けたセメントペーストの含水率および構成化合物とフェノールフタレイン溶液による呈色状態の関係

木野瀬 透^{*1}・吉田 夏樹^{*2}・奥村 勇馬^{*3}・新 大軌^{*4}

要旨：コンクリートが火災による熱を受けると、含水状態およびセメント組織の構成化合物が変化する。この熱の影響深さを判断するために、火害の調査において、フェノールフタレイン (PP) 溶液が利用されることがある。本研究では、セメントペースト試験体 (φ100×200mm) を高温加熱し、含水率および構成化合物が PP 溶液の呈色状態に及ぼす影響を検討した。この際、加水の有無により、2 種類の PP 溶液を調整して用いた。いずれの PP 溶液でも、セメント組織の化学的変化は検出できなかった。ただし、無水の PP 溶液を用いると、乾燥が進行している約 150°C 以上の受熱領域を明瞭に判断できることが示された。

キーワード：火害、受熱温度、相対含水率、化学的変化、フェノールフタレイン、炭酸化

1. はじめに

火害を受けたコンクリート構造物の調査方法に関し、日本建築学会の指針においては、熱の影響深さを判断する手法の一つとして、フェノールフタレイン (以下、PP) 溶液の呈色反応を利用することが提案されている¹⁾。

火害を受けたコンクリートにおける PP 溶液の呈色反応について、岸谷らは、高温によりセメント水和物が分解されて CaO が主体となった領域は、「水で希釈しない」PP 溶液を噴霧することで、定性的に判断できると述べている (CaO の生成領域は、水で希釈しない PP 溶液で呈色しないものと推察されている)²⁾。

また、筆者らは、火害を受けたコンクリートに PP 溶液を噴霧すると、呈色状態 (色合い) に濃淡が現れることを見だし、低含水状態では濃い呈色を、高含水状態では時間の経過とともに呈色が薄れていく特徴があることを報告した³⁾。

このように、PP 溶液の噴霧により、火害の影響範囲 (深さ) を簡便に調査できる可能性が示されている。

一方で、日本建築学会の指針¹⁾においては、中性化深さの測定方法は、JIS A 1152 に基づくように記されている。当該 JIS において汎用的に用いられる PP 溶液は、約 10% の水を含んでおり、岸谷らの方法と整合しない。このように、PP 溶液に含まれる水の影響については、十分に分かっていない。

また、八代らは、火害時の雰囲気中の CO₂ がセメント組織の炭酸化を促進する可能性を報告した⁴⁾。このような炭酸化反応は、セメント組織の中性化を導くことから PP 溶液の呈色反応に影響を及ぼす可能性がある。PP 溶液による調査を適切に行うためには、火害によるセメン

ト組織の炭酸化を含めた化学的変化が、PP 溶液の呈色状態に及ぼす影響について、整理しておく必要がある。

そこで本研究では、火害を受けたコンクリートにおける PP 溶液の呈色反応について、より詳細に検討することを目的として、火害を模擬して加熱したセメントペースト試験体を用いた検討を行った。PP 溶液には、加水の有無により 2 種類の PP 溶液を調製して使用した。実験により得られた結果をもとに、火害の影響深さを化学的に調査する手法を考察する。

2. 実験概要

2.1 試験体の作製

実験には、骨材の影響がなく、PP 溶液の呈色状態を容易に判断できるセメントペースト試験体を用いることとした。試験体の配合条件は、セメントは研究用ポルトランドセメント (セメント協会) を、水は蒸留水を用い、爆裂を防止するため、水セメント比 70% で練り上げた。約 1 時間ごとに練り返してブリーディングが見られなくなったのちに φ100×200mm の型枠に打ち込んだ。なお、試験体は 24 時間後に脱型し、実験に供するまで水中で養生した。

2.2 加熱方法

養生後のセメントペースト試験体を、電気炉で加熱した。加熱方法について、試験体の片端面 (型枠に接していたの底面) を加熱面とし、反対の端面 (非加熱面) までの試験体内部に温度分布が生じるように図-1 に示すように電気炉を加工して加熱した。

電気炉の扉を取り外し、開口の寸法に合わせて軽量耐火断熱レンガを加工し、中心に直径 100mm の穴を貫通

*1 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室 (正会員)

*2 (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)

*3 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室

*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)

させ、その中にφ100×200mmのセメントペースト試験体を設置した。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、直ちにれんがの中に設置した。試験体およびれんがの隙間をペースト状耐火物で埋め、さらにれんがの外側をセラミックファイバーボードで被覆した。

また、電気炉にはガスの導入管が供えられたものを使用し、ガスを流入できるようにした。加熱条件については、電気炉内の温度を室温から4時間で900℃まで上昇させ、900℃で5時間保持したのち、そのままの状態室温になるまで放冷した。流入ガスは、試験体を設置したのち、炉内をガスで充満させてから放冷後まで連続的にフローさせた（フロー速度：150ml/min）。

なお、試験体内部の受熱温度の確認は、加熱面から0、25、50、100および150mmの位置にKシース熱電対を埋設した試験体を1体作製し、N₂をフローさせて加熱して測定した。測定した試験体内部の最高到達温度を図-2に示す。なお、電気炉の設定温度を900℃に設定したのに対し、試験体表面の最高到達温度は639℃であった。熱電対の有無によらず、加熱面から約40mmまでの範囲で収縮による微細なひび割れが生じていた。

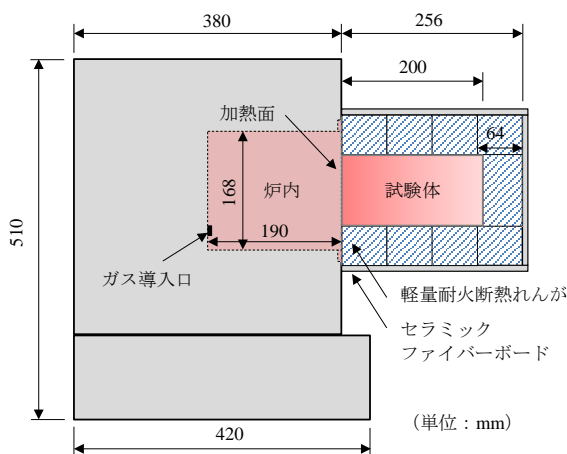


図-1 加熱方法の概要

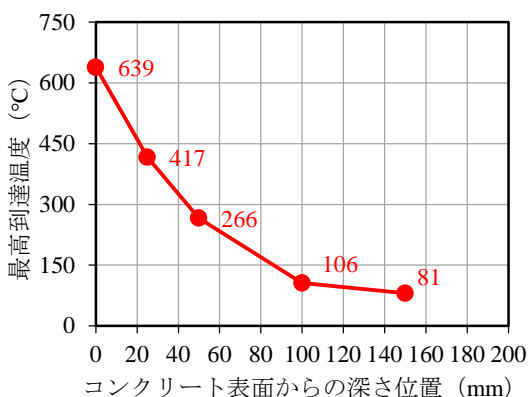


図-2 試験体内部の最高到達温度

2.3 PP 溶液の調製

本実験では、2種類のPP溶液を用意して実験を行った。まず、JIS A 1152において汎用的に使用される条件として、PP粉末1gを90mlのエタノール(95%)に溶解し、約10mlの水を加えて100mlに定容した溶液（以下、有水PP）を調製した。次に、PP粉末1gをエタノール(99.5%)に溶解し、水を加えずにエタノールで100mlに定容した溶液（以下、無水PP）を調製した。

2.4 実験Ⅰ：高温加熱後の含水状態とPP溶液の呈色状態との関係

(1) 加熱方法

加熱方法は、2.2節で示した加熱方法を用い、N₂ガスをフローさせ、900℃で試験体を加熱した。なお、試験体の加熱時の材齢は、26日であった。

(2) 試験体の相対含水率の測定

無水PPによる呈色状況を観察した試験体を乾式カッターにより20mmごとに切断したスライス片について、切断後の質量、絶乾質量および表乾質量を測定し、式(1)により相対含水率を測定した。

$$\text{相対含水率(\%)} = \frac{\text{切断後質量} - \text{絶乾質量}}{\text{表乾質量} - \text{絶乾質量}} \times 100 \quad (1)$$

(3) PP溶液の呈色状態の確認

加熱した試験体を軸方向に割裂したのち、一方の割裂面に有水PPを、他方に無水PPを噴霧し、噴霧直後から12時間後までデジタルカメラで撮影して、PP溶液の呈色状態（色合い）の経時変化を確認した。なお、観察は相対湿度約20%の室内で行った。

2.5 実験Ⅱ：高温加熱によるセメント組織の化学的変化とPP溶液の呈色状態との関係

(1) 加熱方法

加熱方法は、実験Ⅰと同じ方法とした。

(2) 分析方法

呈色状態は、実験Ⅰと同じ試験体により確認した。また、加熱した試験体を軸方向に割裂した一片について、粉末X線回折(XRD)により分析した。なお、加熱面からの深さ150mmの位置まで10mmごとに切断したのち、各スライス片を微粉砕したものを分析試料とした。

2.6 実験Ⅲ：高温加熱時のCO₂ガスの作用によるセメント組織の化学的変化とPP溶液の呈色状態との関係

実際の火災では、燃焼ガス等の影響により通常的环境下よりもCO₂濃度が高くなることが想定される。また、熱分解により生成したCaOは、周囲にCO₂ガスが存在すると、瞬時に炭酸化することが確認されている⁴⁾。このような炭酸化の影響を受けると、いずれのPP溶液を噴霧しても呈色しないことが想定される。なお、本実験では、CO₂濃度の高い炭酸ガスボンベを用い、炭酸化の進んだセメント組織とPP溶液の呈色反応との関係について

て、基礎的なデータを得ることを目的とした。加熱方法は、2.2 節で示した加熱方法を用い、CO₂ガスをフローさせ、900℃で試験体を加熱した。なお、試験体の加熱時の材齢は、19 日であった。

3. 実験結果および考察

3.1 実験 I : 高温加熱後の含水状態と PP 溶液の呈色状態との関係

(1) 試験体の相対含水率の測定結果

試験体の加熱面からの距離と相対含水率および試験体内部の最高到達温度の関係を図-3 に示す。これより、試験体が 150℃以上に加熱された部分では、相対含水率が約 10%を下回り、乾燥が進んでいた。

一方で、加熱面からの距離が 160mm 以上の部分では、相対含水率が 90%以上であり、湿潤状態を維持していた。また、加熱面からの距離が 80mm から 140mm までの領域は含水率曲線の勾配が大きく、高温加熱による乾燥の影響が強く現れている。

(2) PP 溶液の呈色状態の観察結果

N₂フローで加熱した試験体の割裂面に有水 PP および無水 PP を噴霧し、呈色状態の経時変化を観察した結果を表-1 に示す。また、試験体の相対含水率および受熱温度（最高到達温度）を、有水 PP および無水 PP を噴霧した直後の写真に重ねて図-4 に示す。

表-1 の噴霧前の試験体の割裂面を見ると、加熱面から深さ方向に火害に特徴的な変色¹⁾が生じている。加熱面とほぼ平行に変色が生じていることから、ほぼ均一に温度分布が生じているものと考えられる。

有水 PP では、噴霧直後から全体的に濃い呈色を示した。また、約 150℃の受熱温度を境に、噴霧直後から 12 時間後まで呈色状況に変化が認められた。約 150℃以上の熱を受け乾燥が進んだ領域では、時間の経過とともに呈色が徐々に濃くなった。一方、比較的含水率の高い領域では、噴霧から 10~30 分経過した時点で一時的に呈色が薄れたのち、さらに時間が経過した 12 時間後に再度呈色が濃くなった。この現象のメカニズムの詳細については、更なる検討を要する。

一方で、無水 PP では、噴霧直後において、比較的相対含水率の高い領域で濃い呈色を示したが、約 150℃以上の熱を受け乾燥が進んだ領域では、薄くまだらに呈色する程度であった。その後、噴霧から 5~10 分程度経過すると、徐々に呈色が濃くなる状況が認められた。これは、試験体が、時間の経過とともに空気中の水分を吸収したためと考えられる。

以上より、いずれの PP 溶液を用いても、噴霧直後の呈色状態を観察することで、約 150℃以上の熱を受け、乾燥が進んだ領域を判断することができると考えられる。

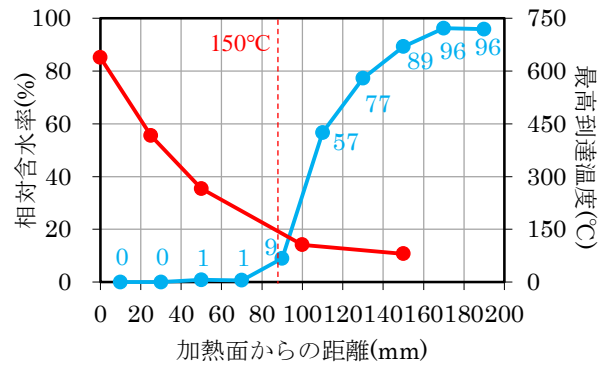


図-3 相対含水率の測定結果

表-1 N₂フローで加熱した試験体の呈色状態

経過時間	有水 PP	無水 PP
噴霧前		
直後		
1分		
5分		
10分		
30分		
1時間		
12時間		

註) 写真左側が試験体の加熱面である。なお、噴霧後 1 分から 12 時間経過するまでの状態は、試験体上半分のみを示す。

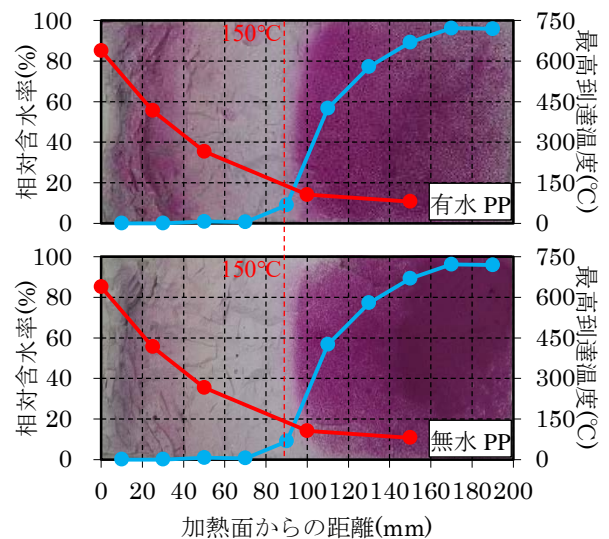


図-4 PP 溶液噴霧直後の呈色状態と相対含水率および受熱温度の関係

また、有水 PP と比較して、無水 PP を噴霧する方が、呈色状態の異なる境界を明瞭に判断できることが分かった。

3.2 実験Ⅱ：高温加熱によるセメント組織の化学的変化と PP 溶液の呈色状態との関係

(1) XRD による分析結果

XRD により分析した結果、加熱面から 30mm までは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解により CaO が生成していることがわかった。この領域は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分解し始める受熱 400°C 以上の領域に相当する。受熱 400°C 未満の領域については、化学的変化は生じておらず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のままであった。

(2) PP 溶液の呈色状況の観察結果

図-5 に XRD により CaO が同定された範囲を有水 PP および無水 PP を噴霧した直後の写真に重ねて示す。

有水 PP を噴霧した試験体では、セメント組織の化学的変化によらず、噴霧直後から全体的に濃い呈色を示したが、約 150°C の受熱を境に、呈色状態に変化が認められた。これは、実験 I により、試験体の含水状態が影響していることが考えられる。

一方で、無水 PP を噴霧した直後では、化学的変化が生じた加熱面から約 30mm までの領域を含む、約 150°C 以上に受熱した部分で薄くまだらな呈色が確認された。また、時間の経過とともに、 CaO 生成領域を含む約 150°C 以上に受熱した部分の呈色が徐々に濃くなる現象が確認された。既往の文献²⁾において、無水 PP の噴霧で、 CaO が生成した領域を判断できるものと述べられているが、本研究においては、 CaO が生成していない領域と明瞭に区別できなかった。これは、 CaO は水分と反応することで容易に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に変化する性質を持つためと考えられ、空気中の水分と反応することで無水 PP を噴霧しても呈色するものと推察される。

3.3 実験Ⅲ：高温加熱時の CO_2 ガスの作用によるセメント組織の化学的変化と PP 溶液の呈色状態との関係

(1) XRD による分析結果

CO_2 フローで加熱した試験体の割裂面に有水 PP および無水 PP を噴霧し、呈色状況の経時変化を観察した。また、観察後の無水 PP を噴霧した試験体について、実験 I と同様に XRD によりセメントの構成化合物を分析した。図-6 に XRD により同定された成分を有水 PP および無水 PP を噴霧した直後の写真に重ねて示す。

XRD により分析した結果、加熱面から 30mm までは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分解し、 CO_2 ガスの影響により CaCO_3 が生成していることがわかった。また、この領域においては、 CaCO_3 と CaO が共存していた。受熱 400°C 未満の領域については、 N_2 フローと同様、化学的変化は生じておらず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のままであった。

(2) PP 溶液の呈色状況

PP 溶液を噴霧し、呈色状態の経時変化を観察した結果

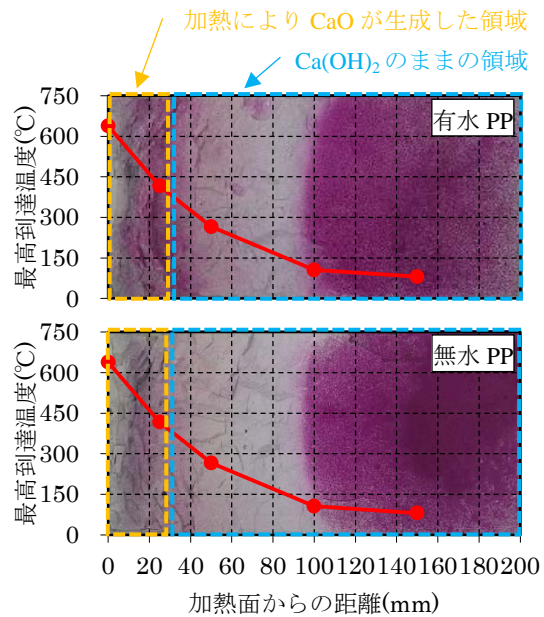


図-5 N_2 フロー加熱した試験体の成分分析結果と PP 溶液噴霧直後の呈色状態

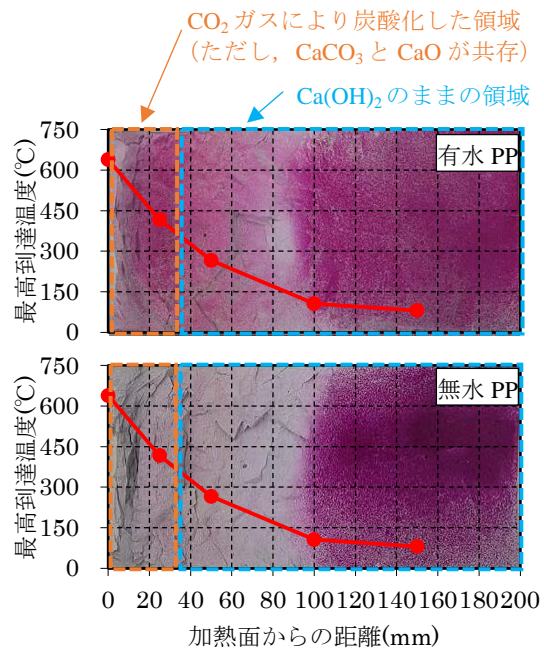


図-6 CO_2 フロー加熱した試験体の成分分析結果と PP 溶液噴霧直後の呈色状態

を表-2 に示す。

有水 PP を噴霧した試験体では、実験 II と同様、セメント組織の化学的変化によらず、噴霧直後から約 150°C の受熱を境に呈色状態に変化が認められた。 CO_2 ガスにより炭酸化した深さ 30mm までの領域においても呈色が認められ、想定とは異なる結果であった。これは、 CaCO_3 と共存する CaO が PP 溶液中の水と瞬時に反応し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成したことによると考えられる。

一方で、無水 PP を噴霧した直後では、約 150°C 以上の熱を受けた部分で薄くまだらな呈色が確認された。その後、時間の経過とともに炭酸化した領域を含む約 150°C 以上に受熱した部分の呈色が徐々に濃くなる現象が確認された。無水 PP においても、炭酸化した領域と 150°C 以上の熱を受けた領域の呈色状態に明瞭な差が認められなかった。これは、CaCO₃ と共存する CaO が空気中の水分を吸着し、徐々に Ca(OH)₂ が生成したことによると考えられる。

以上より、本実験において、炭酸化した試験体に対し、いずれの PP 溶液を噴霧しても、CaO が共存することにより、炭酸化した領域は把握できなかった。

4. 火害調査における PP 溶液を用いた調査手法の提案





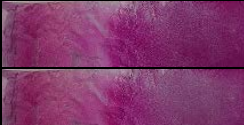

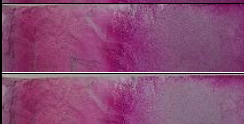
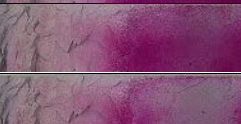


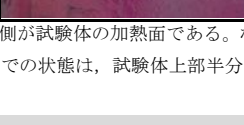
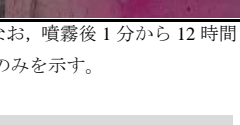

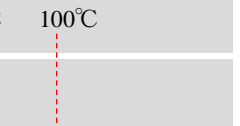
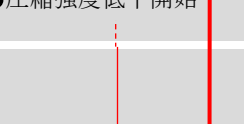
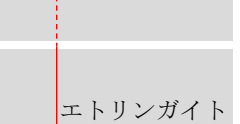
本研究において得られた結果を整理し、火害調査における PP 溶液の利用方法を提案する。

900°C で加熱したセメントペーストに PP 溶液を噴霧すると、有水 PP および無水 PP によらず、約 150°C 以上の熱を受け、乾燥が進んだ領域を判断することができた。この際、無水 PP を噴霧した直後の呈色状況が最も明瞭であったことから、無水 PP を使用することが望ましいと考えられる。一方で、N₂ フローにより表層部で CaO が生成した領域や、CO₂ フローにより炭酸化が生じた領域について、いずれも PP 溶液による呈色反応が認められ、これらの領域を判断することはできなかった。これは、前者では、空気中の水分が、後者では、共存する CaO と空気中の水分が影響したものと考えられる。

図-7 に本研究により得られた結果を、コンクリートの受熱温度と火害によるコンクリートの物理的および化

学的変化の関係³⁾とともに示す。PP 溶液の呈色により、約 150°C 以上の受熱温度領域を簡便に判断することができる。一方で、圧縮強度が低下し始める 300°C や、化学的変化が生じはじめる 200°C 以上の受熱領域を判断することは難しい。150°C 以上の受熱温度を詳細に把握するには、例えば、化学分析による受熱温度推定手法として提案されている UV スペクトル法¹⁾、過マンガン酸カリウム法¹⁾および全有機炭素計を用いる手法 (TOC 法)⁵⁾などを併用することが望まれる。

表-2 CO₂ フローで加熱した試験体の呈色状態

経過時間	有水 PP	無水 PP
噴霧前		
直後		
1 分		
5 分		
10 分		
30 分		
1 時間		
12 時間		

註) 写真左側が試験体の加熱面である。なお、噴霧後 1 分から 12 時間経過するまでの状態は、試験体上半分のみを示す。

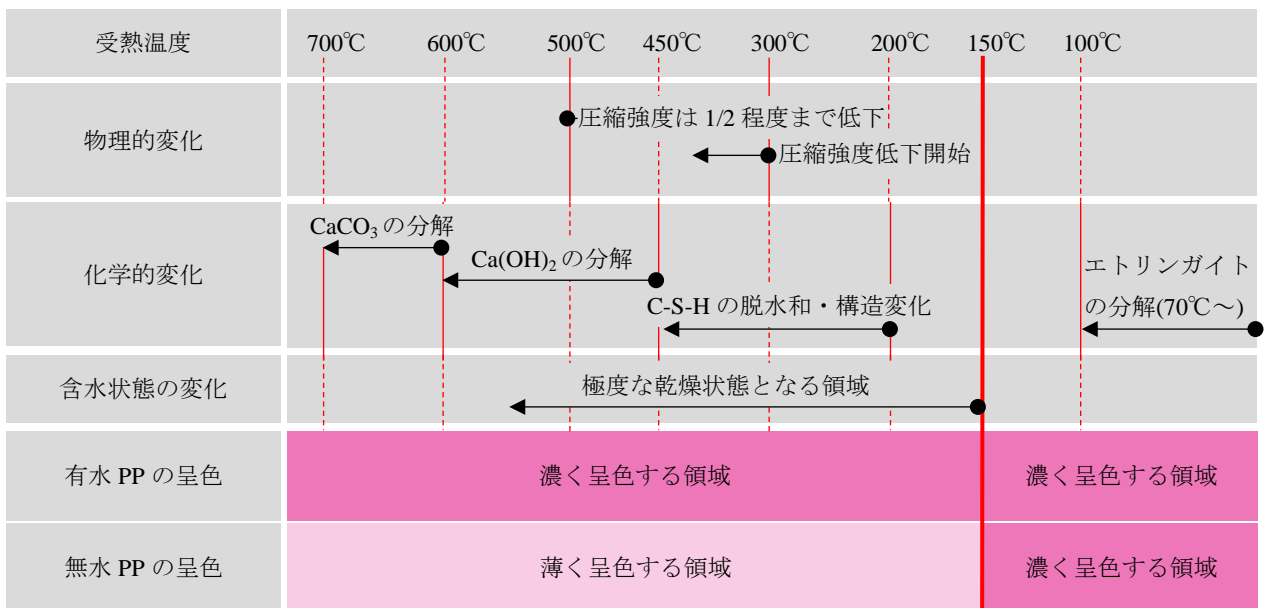


図-7 コンクリートの深さ方向の各種変化と本研究に基づく PP 溶液噴霧直後の呈色状況の整理

今後、火害を受けたコンクリート構造物において、PP 溶液を利用した火害による影響深さを簡便に調査する手法を確立するために、PP 溶液を噴霧する試験体の採取方法、火災の継続時間やコンクリートの受熱温度などの火災条件や仕上げ材の有無がコンクリートの乾燥に及ぼす影響、火災後の消火活動や外部環境による水分の供給が PP 溶液の呈色に及ぼす影響などの実際の火害調査を想定した検討を行う必要がある。

5. まとめ

本研究では、高温加熱を受けたセメントペーストの含水率および構成化合物と PP 溶液による呈色反応との関係について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 水を含む PP 溶液を噴霧すると、加熱条件によらず、噴霧直後から約 150°C 以上の熱を受け、乾燥が進んだ領域を境に、呈色状態に変化が認められた。
- (2) 約 150°C 以上の熱を受けた部分では、水を含まない PP 溶液を噴霧すると、噴霧直後では薄くまだら呈色し、時間の経過により徐々に濃くなる状況が確認された。
- (3) 受熱 150°C 以下の比較的含水率の高い部分では、PP 溶液の種類によらず、噴霧直後では濃い呈色を示したが、時間の経過とともに薄くなった。本実験においては、12 時間程度経過すると、再度濃くなる現象が確認された。
- (4) N₂ フロー加熱した試験体において、加熱面から 30mm まで CaO が生成していた。水を含まない PP 溶液を噴霧したところ、CaO が生成した領域と約 150°C 以上の熱を受けた領域に明瞭な差がみられなかった。CaO の生成した領域における呈色は、空気中の水分が吸

着したことによると考えられる。

- (5) CO₂ フロー加熱した試験体において、加熱面から 30mm まで CaCO₃ が生成し、炭酸化した領域が認められた。しかしながら、その領域は CaCO₃ と CaO が共存しており、PP 溶液の種類によらず、約 150°C 以上の熱を受けた領域に明瞭な差が認められなかった。
- (6) 火害調査において、水を含まない PP 溶液を利用することで、約 150°C 以上の熱を受け、乾燥が進んだ領域を判断することができ、他の分析手法と併用することで有用なデータを取得できる可能性がある。

参考文献

- 1) 日本建築学会：建物の火害調査診断および補修・補強方法指針・同解説，2015
- 2) 岸谷孝一，森実：火害を受けたコンクリート建物の受熱温度推定，セメント・コンクリート，No.302，pp.13-22，1972
- 3) 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
- 4) 八代大生，新大軌，吉田夏樹，奥村勇馬：火害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.587-592，2018
- 5) 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