

論文 1150°C までの高温履歴を受けたセメント硬化体の力学的性質

加藤 優志*1・五十嵐 豪*2・西脇 智哉*3

要旨: 本研究では、1150°C までの高温履歴を受けたセメント硬化体の強度低下メカニズムおよび強度予測手法について検討する目的で、加熱温度をパラメータとして強度、質量、長さ変化、超音波伝播速度、ひび割れ量、ビッカース硬度といったセメント硬化体の諸性質を実験的に取得した。その結果、強度低下に寄与する因子は、マクロなひび割れが確認できない部分に対する押込み試験から得られるビッカース硬度よりも蛍光樹脂を含浸させて観察される幅約 10 μ m 以上のひび割れ面積であることが明らかになった。以上から、ひび割れの発生が強度低下メカニズムと特定し、ひび割れ面積を変数とした強度低下予測式を提案した。

キーワード: セメント硬化体、高温履歴、力学的性質、超音波伝播速度、ビッカース硬度、ひび割れ面積

1. はじめに

福島第一原子力発電所は東日本大震災により壊滅的な被害を受け、炉心溶融により炉心温度は 1000°C を超えたことが推定されており、炉心周囲のペDESTAL などのコンクリート表層でも上記のレベルの高温履歴を受けていることが懸念されている。現在、同発電所において急速に廃炉作業が進められているが、原子炉建屋解体完了までには約 40 年の期間が見込まれている。この期間において発生すると見込まれる外乱に対して、上述の高温履歴を受けたコンクリートが十分に安全な力学的耐久性を有しているか信頼性の高い数値シミュレーションによって検証を行い、必要に応じて補強工事を行うことが有効であると考えられる。原子炉建屋の評価に求められる時間的制約や検証精度を考慮すると、高温履歴によって生じるマクロなひび割れによる強度低下について、セメントペーストと岩石の強度・変形特性を考慮し、両者の加熱による変形量の差異から生じる界面のひび割れを予測できる数値解析コードの開発が有効であると考えられる。このとき、精緻な数値解析には、材料特性の入力値として、高温履歴の影響を受けたコンクリートの強度・変形特性を実験から実際に測定することが不可欠である。これまでの高温履歴を受けたコンクリートの力学的性質に関する研究は、原子炉建屋の高温履歴^{例えば 2),3)}や、一般火災によって受ける高温履歴^{例えば 4),5)}を想定してこれまでも広く行われており、基本的には加熱温度が高くなるにつれてスポーリングやひび割れが発生し、圧縮強度やヤング係数などの力学的性質は低下することが報告されてきた。しかし、一般火災を想定した実験は数多く行われているものの、加熱されたコンクリート試験体内外に温度応力が生じると考えられる加熱・冷却速度で行われており、得られた実験値は加熱

温度に対するコンクリートの材料物性としては曖昧であり、例えば有限要素解析においてコンクリート要素の物性値として入力するには不適切であるといえる。

以上の観点から本検討では、高温履歴によって生じるコンクリートの強度低下において支配的な要因であると考えられるセメント硬化体のひび割れに着目する。試験体内部の温度分布差による温度応力によるひび割れが生じないように加熱・冷却を行ったセメント硬化体を用いて、高温履歴により発生するひび割れ面積の評価とともに、力学的性質や質量・体積変化を実験的に取得する。これらの結果を数値解析コードでのコンクリートの物性値として利用することを目的として、ひび割れによる強度低下の予測手法について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調査

使用材料は研究用普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm³）とフライアッシュ II 種（密度 2.15g/cm³）である。本実験では福島第一原子力発電所に用いられているコンクリート中のセメント硬化体を想定して、セメントのみのシリーズ（以下 N55）と、フライアッシュをセメントの質量に対して 15% 内割り置換したシリーズ（以下 NF1555）を用意した。これらの材料を水粉体比 0.55 のセメントペーストとしてオムニミキサーを用い、3 分間練り混ぜを行った。ミキサーによる練り混ぜ後、ブリーディングがなくなるまで、30 分おきに練り返しを行ってから ϕ 50×100mm プラスチック型枠、40×40×160mm 鋼製型枠に打ち込みを行い、20 \pm 1°C の恒温室に静置した。作製した ϕ 50×100mm 円柱試験体と 40×40×160mm 角柱試験体は材齢 1 日で脱型を行い、20 \pm 1°C の水中で 70 日間の水中養生後に、次節に記載する前処理乾燥を行った。

*1 東北大学 大学院工学研究科 都市・建築学専攻 博士課程前期 (学生会員)

*2 東北大学 大学院工学研究科 都市・建築学専攻 助教 博士 (工学) (正会員)

*3 東北大学 大学院工学研究科 都市・建築学専攻 准教授 博士 (工学) (正会員)

2.2 高温履歴条件

高温加熱を行う試験体は急速な乾燥を防ぐために、NaBr 純薬で 60%RH に調湿したデシケータに入れ、加熱前に 28 日間乾燥を行った。その後、試験体を定温乾燥機に入れ昇温速度 1°C/min. で 105°C まで昇温後、105°C 一定温度環境下で 24 時間乾燥を行い、試験体内の自由水を蒸発させ降温速度 0.5°C/min. で室温まで徐冷した。300°C 以上の加熱を行う試験体は、前述の最高温度 105°C での乾燥後に、電気炉でそれぞれの最高温度での高温加熱を行った。電気炉の温度プログラムを図-1 に示す。炉内の最高温度は 300°C, 600°C, 900°C, 1150°C である。加熱時には試験体内外温度差による温度応力の発生を抑えるために、試験体表面と中心部の温度差ができるだけ小さくなるよう昇温速度を 1°C/min. 降温速度を 0.5°C/min. に決定した。なお予備検討として前述の $\phi 50 \times 100\text{mm}$ 円柱試験体を用いて、表面および中心部に K 型熱電対を設置していくつかの加熱温度プログラム（最高温度 300°C）で加熱試験を実施した。上述した昇温速度、降温速度では、表面と中心の温度差がそれぞれ約 20°C, 約 10°C 以下に留められることを確認した。炉内温度が最高温度に達した後はその温度を 3 時間保持し、室温まで降温し、各試験を行った。なお本研究では、比較用として 60%RH で 28 日間乾燥後の非加熱の試験体 (20°C) と前処理乾燥のみの試験体 (105°C) についても各試験を行った。次節に示す各試験に供するまで加熱前の試験体は、60%RH に調湿したデシケータ内で保管した。

2.3 測定項目と方法

(1) ひび割れ観察（蛍光樹脂含浸法）

高温履歴によりセメント硬化体表面に発生したひび割れ面積を定量するために、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱試験体を用いて、Auroy *et al.*⁶⁾ の手法を参考に試験体表面のひび割れ観察を行った。本検討では、打設面より表面が平坦な試験体底面を観察対象とした。まず、円柱試験体を所定の高温履歴で加熱後、試験体表面に市販のひび割れ探査用の蛍光塗料（赤色）を添加したエポキシ樹脂を塗布し、ロータリーポンプを用いて表面から微細ひび割れへエポキシ樹脂を真空含浸させた。エポキシ樹脂の硬化後（約 24 時間後）、試験体表面の余剰な樹脂および、加熱によって生じたセメント硬化体の凹凸の凸面を微細ひび割れおよび微細ひび割れ内に含浸した樹脂が消失しないように、ブラックライトで表面を観察しつつ、研磨紙（#180, #320）を用いて乾式研磨を行った。研磨後、暗室内でブラックライトを照射し、試験体表面をデジタルカメラで撮影した。なお各シリーズについて試験体数は 2, 3 体とした。

(2) 圧縮強度およびヤング率

$\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱試験体を用いて圧縮強度試験を行

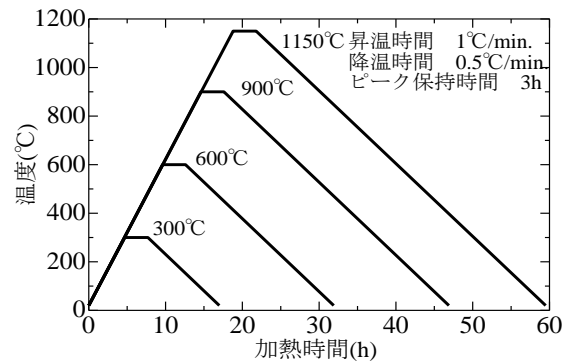


図-1 加熱温度プログラム

った。载荷速度は毎秒 0.2N/mm² で制御した。併せて、コンプレッソメーターを用いて圧縮载荷中の試験体のひずみを測定し、ヤング率を算出した。なお、N55 の 1150°C 加熱時のヤング率は試験体の収縮によりコンプレッソメーターの取り付けができず測定不能であった。これらの試験結果は 3 体の平均値として算出した。

(3) 質量、長さ変化測定

40×40×160mm の角柱試験体を用いて、質量および長さ変化を測定した。測定は所定の温度履歴後に試験体を恒温室に移動し、試験体温度が室温程度になった後速やかに行った。質量測定は 0.1g まで測定可能なばかりを用いた。長さ変化は、長辺方向について 1 μm まで測定可能なマイクロメーターヘッドを用いて、インバー鋼によって作製された 160mm の基準棒との差分から測定した。試験結果は 3 体の平均値として算出した。

(4) ビッカース硬度測定

ビッカース硬度試験には加熱前に予め、小割切断機による乾式切断で取り出した約 1cm 角の小片を用い、所定の温度履歴後にエポキシ樹脂中に真空含浸した。エポキシ樹脂の硬化後、研磨紙（#180, #400, #800, #1200, #2400）および、粒径 3 μm のアルミナ研磨粉を用いて研磨した小片表面のビッカース硬度を測定した。なお試験は各小片表面に対して 20 点測定し、試験結果は値の最大値から 5 点、最小値から 5 点を除いた 10 点の平均値として算出した。

(5) 超音波伝播速度測定

縦波超音波伝播速度の測定は、前項の質量および長さ変化測定後の 40×40×160mm の角柱試験体を対象に、速やかに超音波発受信装置（PUNDIT 7, 起振周波数 5Hz, 起電圧 1000V）を用いて行った。伝播波は試験体の長辺方向（約 160mm）で測定し、試験体長さを超音波発受信装置に表示される超音波伝播時間（有効桁 0.1 μs ）で除すことで、超音波伝播速度とした。なお測定時には試験体と探触子の密着度を確保するために、探触子表面にグリスを塗布した。この試験結果は 3 体の平均値として算出した。

3. 実験結果

3.1 ひび割れ写真および二値化画像

今回の高温加熱では 900°C, 1150°C で試験体表面のひび割れ発生による凹凸や試験体の歪みが顕著に観察された。ブラックライト照射下の試験体表面のひび割れ観察画像を図-2 にまとめる。ひび割れ観察では幅約 10μm までのひび割れを評価できることをマイクロスコープ観察により確認した。加熱温度を高くするにつれて 300°C までは微細なひび割れ本数が増加し、600°C, 900°C では肉眼でも容易に認識できる太さのひび割れの発生や、微細ひび割れのひび割れ幅が拡大していく様子が確認された。一方、1150°C では 900°C と比較すると、肉眼でも容易に認識可能なひび割れは同様に生じているものの、微細ひび割れの本数が減少している様子が確認された。これは、900°C までの加熱においては、加熱に伴い、セメント硬化体中では、100°C 付近で水和物中の自由水の脱水、300°C でエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) やモノサルフェート ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) などの Al 系水和物の結合水の分解、C-S-H からの脱水、400~500°C でポルトランドイト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の分解、750~900°C で炭酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{CO})_3$) からの脱炭酸や C-S-H の酸化物への結晶化が起きることにより、収縮および収縮ひび割れが生じる

ためと考えられる(例えば 7,8)。一方、1150°C においては、上記の収縮現象とともに高温環境により微細なひび割れ部では焼結反応が発生し、微細ひび割れが閉塞したためと推察される。本研究では、高温履歴により発生したひび割れを数値化して定量的に考察を進めるために、取得したデジタル画像に対して画像解析ソフトウェア⁹⁾で二値化処理を行い、断面内のひび割れ面積率を計算した。二値化処理は、各画像中に占める輝度のヒストグラムの比較を行い、本検討における妥当なしきい値を 256 段階中の輝度値 130 と決定した。得られた二値化画像を黒の背景に貼付した画像を図-2 に示す。ひび割れ面積は二値化された画像の試験体表面の総画素数に対するひび割れの画素数の比として算出し、平均値をひび割れ面積とした。算出したひび割れ面積と加熱温度の関係を図-3 に示す。105°C から 300°C までで N55 のひび割れ面積は NF1555 のそれより高いものの、それ以上の温度では両シリーズのひび割れ面積にはほとんど差が見られなかった。

3.2 圧縮強度およびヤング率

高温履歴による圧縮強度とヤング率の変化をそれぞれ図-4, 図-5 に示す。試験結果から圧縮強度やヤング率は試験体シリーズによらず加熱温度の上昇とともに低下する傾向を示した。両シリーズの圧縮強度は 300°C

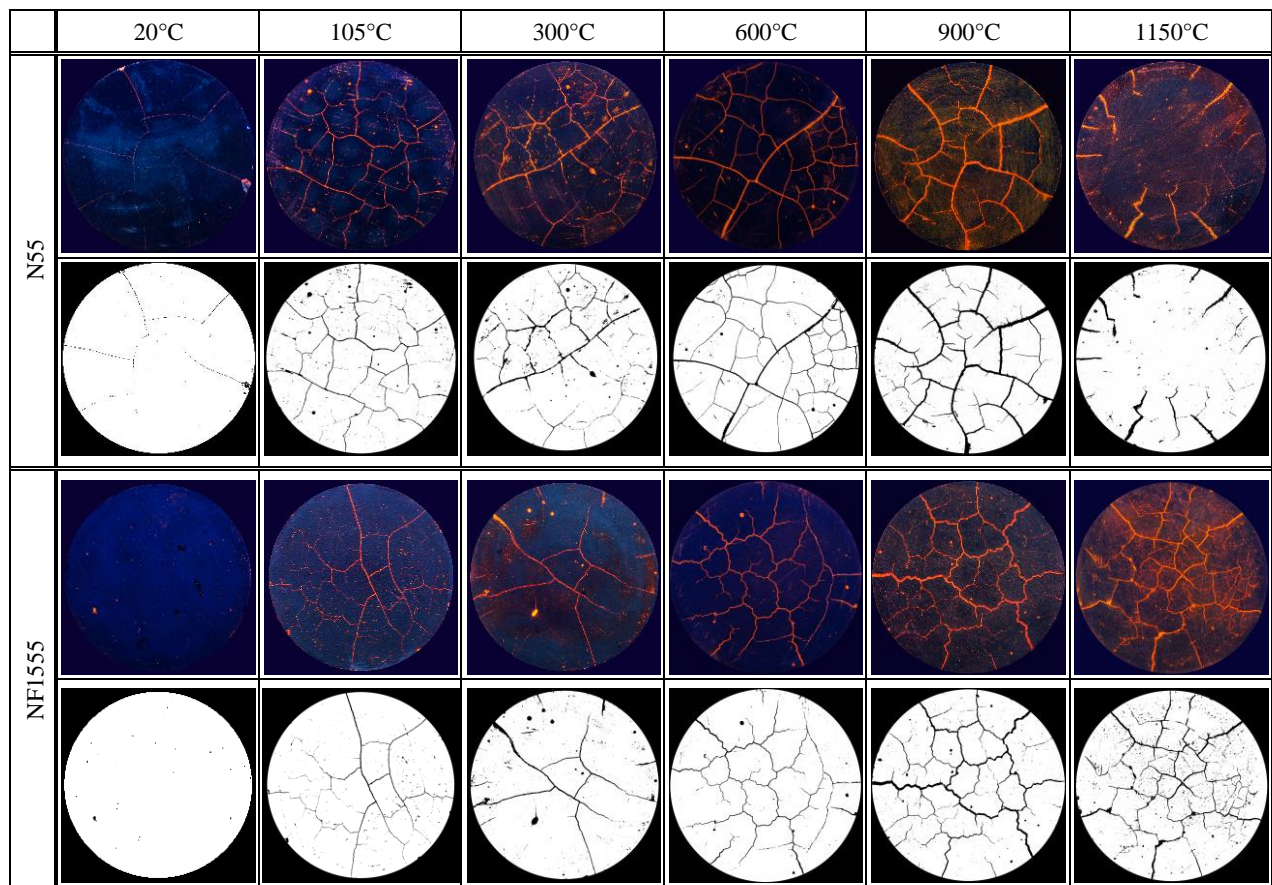


図-2 高温履歴を受けたセメント硬化体表面のひび割れ画像
(上：ブラックライト照射下の画像, 下：二値化処理後の画像)

までは約 2 割の低下であった。NF1555 の場合、105°C 加熱時よりも 300°C 加熱時の圧縮強度が大きくなった。また 600°C 加熱では約 4 割、900°C 加熱で約 8 割～9 割と大きく強度が低下することを確認した。Ma *et al.*¹⁰⁾ はコンクリートの圧縮強度は 900°C 付近で約 8～9 割とほとんど失われることを報告しており、セメント硬化体中の主要な水和物である C-S-H が熱分解することで発生するひび割れが圧縮強度に与える影響が大きいことが推察された。一方で、N55 は 1150°C 加熱時の圧縮強度が 900°C よりもわずかに上回った。これは 1150°C の加熱によって焼結反応が生じたためであると推察された。

ヤング率は、圧縮強度で見られた傾向と比較して、加熱温度に対して低下が大きく、両シリーズとも 300°C で約 4 割低下し、600°C で約 8 割低下した。しかし、NF1555 では、それ以上の加熱温度では、ヤング率の低下はあまり見られなかった。この原因については、今後固相の相組成の分析を進めて考察する予定である。本実験においては、600°C 加熱までのヤング率の低下は、圧縮強度の低下よりも大きいことが確認されたため、建物耐力を計算する上で、剛性低下を考慮することが重要な因子になることが示唆された。

3.3 質量、長さ変化測定

高温履歴による質量、長さ変化の関係を図-6、図-7 に示す。ここで質量、長さ変化は 60%RH で 28 日間乾燥後の試験体を基準として表記している。図-6 に示されるように、加熱温度の上昇に伴い質量減少率は大きくなっており、その減少率は N55、NF1555 ともに 105°C において特に大きくなった。一方、図-7 に着目すると、加熱による収縮は、質量が 105°C で大きく減少する傾向とは異なり、900°C までは比例関係になることを確認した。このことは、セメント硬化体の収縮に大きく寄与するのは、自由水の蒸発による毛管張力の減少ではなく、セメント硬化体を構成する水和物の結合水の分解による収縮であることが示唆された。

また、本検討では、フライアッシュの置換により質量減少率の低減がみられる一方、収縮率にはほとんど変化が見られなかった。このことは、フライアッシュの置換により生成された C-S-H の収縮性状に変化が起きていることを示唆しており、高経年化したコンクリート部材の収縮予測をする上で、C-S-H の Ca/Si 比の低下による分子構造の変化に伴う収縮性状の変化について明らかにしていくことも今後の課題といえる。

3.4 ビッカース硬度、超音波伝播速度

ビッカース硬度の測定結果を図-8 に示す。加熱温度を高くするにつれて、ビッカース硬度は高くなる傾向を示した。特に、1150°C 加熱による硬度の増加が著しく、N55 のビッカース硬度は NF1555 のそれより約 2 倍高く

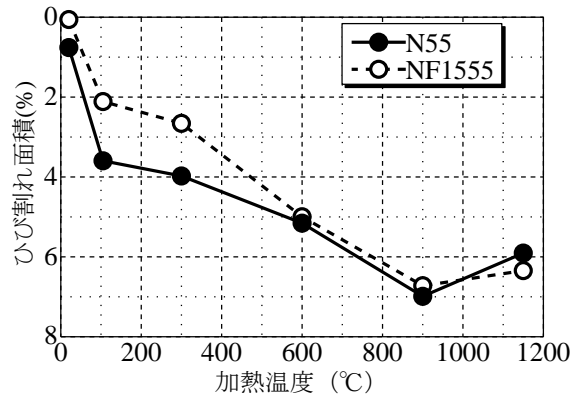


図-3 加熱温度とひび割れ面積の関係

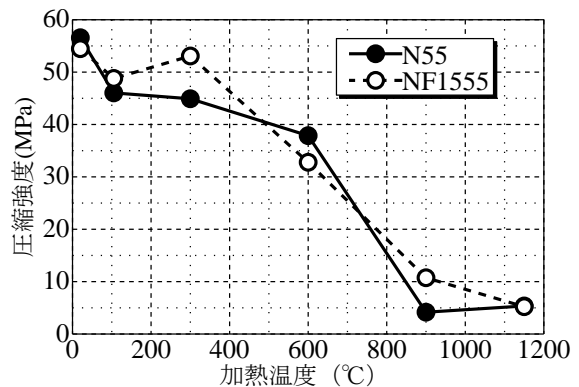


図-4 加熱温度と圧縮強度の関係

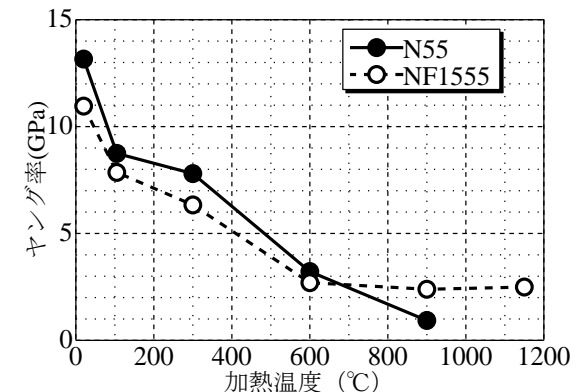


図-5 加熱温度とヤング率の関係

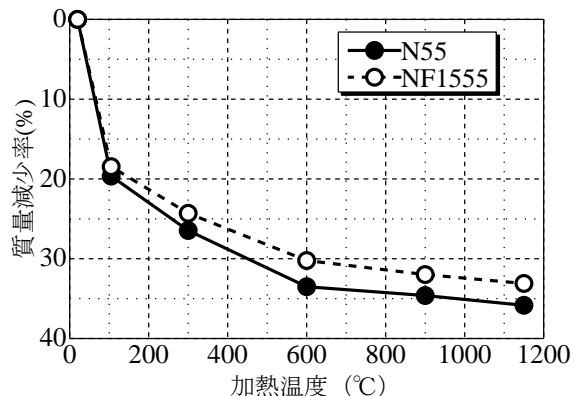


図-6 加熱温度と質量減少率の関係

なることが確認された。Wang *et al.*¹¹⁾ はセメント硬化体に対して高温加熱を行い、水和物であるポルトランドイトやC-S-Hが分解されることで、600°Cで酸化物であるライム(CaO)が、800°Cでベーライト(β -2CaO \cdot SiO₂)が生成されることを報告している。このことから、ビッカース硬度の増加は、水和物から酸化物への変化によるものと考えられた。この傾向は、明らかに高温履歴を受けたセメント硬化体の強度低下とは対応しておらず、米澤らの中性化に伴いビッカース硬度と強度の関係が変化する実験結果を裏付けるとともに¹²⁾、ビッカース硬度を強度と関連付け、ビッカース硬度を変数とした強度低下の推定を行うことは不適切であることを示した。

超音波伝播速度の測定結果を図-9に示す。発信された超音波はセメント硬化体に発生した微細なひび割れで回折しながら伝播し受信部に受信されるため、試験体内部のひび割れ本数が多いほど超音波伝播速度は遅くなる。超音波伝播速度は両シリーズともに900°Cまでは、加熱温度を高くするにつれて超音波伝播速度は低下しており、内部のひび割れが増加していることが示唆される。一方で、1150°C加熱では両シリーズともに900°Cと比較して超音波伝播速度が大きくなることが確認された。これは、ビッカース硬度での考察と同様に、1150°C加熱によってセメント硬化体で分解した水和物が結晶性の酸化物に変化することで、硬化体内の固体部分での超音波伝播速度が大きくなったことが原因であると推察される。

4. ひび割れと強度の関係に関する考察

本章では、前章までに示した実験値から高温履歴によるセメント硬化体の強度低下の予測手法について考察を進める。前章に示した実験結果からセメント硬化体の加熱による強度低下は、マクロなひび割れが確認できない部分に対する押し込み試験から得られるビッカース硬度よりもひび割れ探索用の蛍光樹脂を含浸させて観察される幅約10 μ m以上のひび割れ面積と相関があることが示唆された。ひび割れ面積と強度の関係については、Short *et al.*¹³⁾によって報告されており、700°Cまでの高温履歴範囲において、高温加熱によるコンクリートの残存圧縮強度は発生したひび割れ面積と高い線形相関があることを報告している。このことから本検討では、1150°Cまでの高温履歴範囲における残存圧縮強度の予測式を図-3に示したひび割れ面積のみで求めることを試みた。強度予測値を求める方法は高温履歴を受ける前のセメント硬化体の強度を100%とし、式(1)に示すような累乗関数で残存圧縮強度の評価を行った。なお、ここで残存圧縮強度とは加熱前の試験体の値に対して所定の高温履歴後の試験体の値の比として表記している。

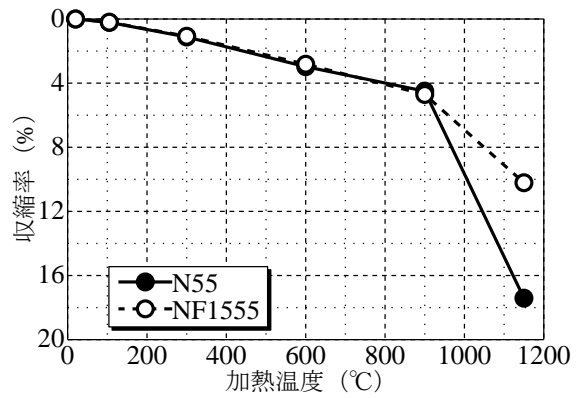


図-7 加熱温度と収縮率の関係

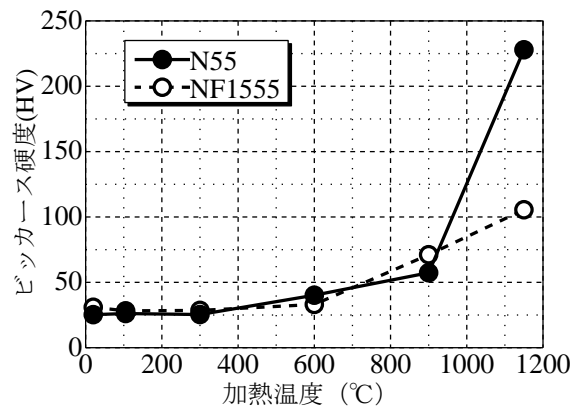


図-8 加熱温度とビッカース硬度の関係

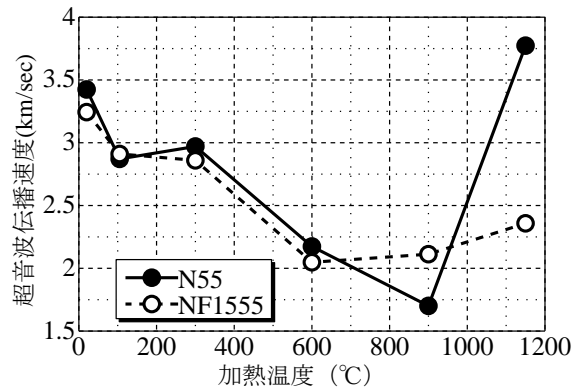


図-9 加熱温度と超音波伝播速度の関係

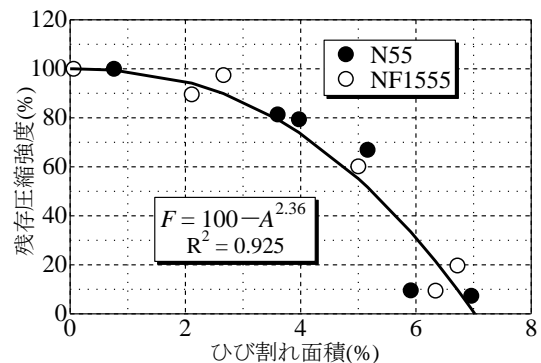


図-10 ひび割れ面積と残存圧縮強度の関係

$$F = 100 - A^a \quad (1)$$

ここで、 F ：各温度の残存圧縮強度予測値（％）

A ：各温度のひび割れ面積（％）

a ：定数 である。

図-10 に残存圧縮強度の実験値とひび割れ面積の関係とともに式(1)による最小二乗法による回帰の結果を示す。図-10 に示されるように本検討の範囲においてはひび割れと残存圧縮強度は高い相関があることが確認された。Short *et al.*¹³⁾の検討では、700°C までの温度範囲の評価であったが、式(1)によって、1150°C までの高温履歴によるセメント硬化体の残存圧縮強度は加熱温度というあいまいな指標ではなく、セメント硬化体中の水和物の体積変化によるひび割れ量から推測できる可能性を示した。このことは、有限要素解析においてコンクリート部材の加熱による圧縮強度低下の推定精度の向上を図る上で有益な知見になると考えられ、今後は相組成の変化と体積変化によるひび割れ量を関連付けることで、高温履歴による強度低下を予測できると推察される。本検討においては、2 種類の調合において同一の関数で評価できることを示したが、これは、加熱前の強度がほぼ同じであった可能性も棄却できない。今後、加熱前の強度が異なる試験体を用いて、同様の高温履歴実験を行い、汎用性の確認を行う予定である。

5. 結論

本検討では、試験体内の温度分布の発生を極力抑えたセメント硬化体を用いて、高温加熱による力学的性質やひび割れ量、質量・体積変化、ビッカース硬度、超音波伝播速度といったさまざまな性質を取得した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 高温履歴を受けたセメント硬化体の圧縮強度は 600°C で大きく低下し、900°C 付近で最も低くなることを確認した。また、ヤング率は圧縮強度よりも 600°C までの低下が大きいことを確認した。
- (2) 高温履歴による収縮は 900°C までは線形相関が見られた。このことは、高温履歴を受けたセメント硬化体の収縮に大きく寄与するのは、自由水の蒸発による毛管張力の減少ではなく、セメント硬化体を構成する水和物の結合水の分解による収縮であることが示唆された。
- (3) 高温履歴によるセメント硬化体表面に発生するひび割れ面積と残存強度は、累乗関数で評価できることが実験的に示された。

謝辞

本研究は「文部科学省英知を結集した原子力科技術・人材育成推進事業」により実施された「東北大学原子炉

廃止措置事業」の成果である。また、一部の試料の作製には東北大学大学院理学研究科地学専攻所属技術職員の伊藤嘉紀氏の支援を受けた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 東京電力株式会社：福島第一原子力発電所 1～3 号機の炉心・格納容器の状態の推定と未解明問題に関する検討 第 1 回進捗報告, 2013.12
- 2) 嵩英雄, 大野定俊：高温下のコンクリートの物性, コンクリート工学, Vol.22, No.3, pp.13-20, 1984.3
- 3) 川口徹, 高橋久雄：高温 (175°C) を受けたコンクリートの強度性状, セメント・コンクリート, No.449, pp.8-15, 1984.7
- 4) 川西貴士, 屋代勉, 田中喜広, 小林一博：ポリプロピレン短繊維による鋼繊維補強コンクリートの耐火性能に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.333-338, 2008
- 5) 河辺伸二, 一瀬賢一, 川口徹, 長尾覚博：高温加熱を受けた高強度コンクリートの強度特性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.377-382, 2003
- 6) Auroy, M. *et al.* : Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol.74, pp.44-58, 2015
- 7) Khoury, G. A.: Effect of Fire on Concrete and Concrete Structures, Progress in Structural Engineering Materials, Vol.2, No.4, pp.429-447, 2000
- 8) Alonso, C. and Fernandez, L.: Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments, Journal of Materials Science, Vol.39, No.9, pp.3015-3024, May.2004
- 9) National Institutes of Health, ImageJ, URL: <http://imagej.nih.gov/ij/>
- 10) Ma, Q. *et al.* : Mechanical properties of concrete at high temperature-A review, Construction and Building Materials, Vol.93, pp.371-383, Sep.2015
- 11) Wang, G. *et al.*: Study on the high-temperature behavior and rehydration characteristics of hardened cement paste, Fire and Materials, Vol.39, No.8, pp.741-750, 2015
- 12) 米澤敏男, 三井健郎, 北川高史, 今城宏三：反発度法による構造体コンクリート強度推定精度向上技術の研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.1657-1662, 2005
- 13) Short, N. and Purkiss, J.: Petrographic Analysis of Fire-Damaged Concrete, Proceedings of the Workshop Fire Design of Concrete Structures: What now? What next?, pp.221-230, Mar.2005