論文 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

吉田 夏樹*1・新 大軌*2・木野瀬 透*3・俵 あかり*4

要旨:本研究では、火害を受けたコンクリートにおいて、コンクリート表面から深さ方向への化学的変化の特徴を連続的に捉えることを目的とし、 $90\times90\times30$ cm の試験体を対象とした加熱実験を行った。加熱実験の結果、表面から深さ方向へ温度勾配が生じ、受熱温度に応じた化学的変化を捉えることができた。 $450\sim600$ では $Ca(OH)_2$ の分解、 $600\sim700$ では $CaCO_3$ の分解や β - C_2 S の生成が確認された。約 100 で水分蒸発が顕著となり、100 で以上では含水率が大きく低下した。中性化領域を除く低含水率領域では、フェノールフタレイン溶液による発色が濃くなることが分かり、熱の影響範囲を簡便に調査できる可能性を見出した。

キーワード:火害,受熱温度,化学的変化,セメント水和物,中性化深さ,含水率

1. はじめに

高温下でのセメント水和物の化学的挙動について、こ れまでも温度条件に応じた検討が行われ、XRD(粉末 X 線回折)^{2),6)}, TG-DTA(示差熱重量分析)^{2),4),6)}, 偏光顕 微鏡 ^{5),7)}, SEM (走査型電子顕微鏡) ^{2),5),7)}, NMR (核磁 気共鳴分光法)⁶などを用いた分析例が報告されている。 文献により、化学的変化が生じる温度範囲の数値などに 若干の違いはあるが、概ね以下のように整理できる。受 熱温度 $70\sim100$ ℃では、エトリンガイトが消失する $^{6),7),8)}$ 。 200~450℃でセメント水和物の大部分を占める C-S-H ゲ ルが少しずつ脱水和し、450℃で大きな構造変化が生じる ⁶⁾。450~600℃で Ca(OH)₂ が分解し, CaO が生成する。 600℃以上で CaCO₃ が分解し, CaO が生成する。600~ 750℃になると C-S-H が分解し、 β-C₂S が生成する ^{5),6)}。 また、分解して生成した CaO と空気中の CO_2 が反応して CaCO₃が生成すること⁹⁾や、冷却過程では水蒸気と CaO が反応し, 結晶性の低い Ca(OH)₂ が生成すること ^{8),9)}が報 告されている。

コンクリート部材が火災を受けると、受熱した表面から深さ方向へ温度勾配が生じ⁵、表面から劣化が進行す

る。従って、深さ方向へ上記のような化学的変化や、それに伴う物理的変化が生じるため、これを捉える手法を確立できると、補修計画に有用なデータが得られるものと考えられる。一方で、既往の室内実験は、一般的な寸法のモルタルやコンクリート試験体(4×4×16cm、10×10×40cm など)を対象とした検討が多く、表面からの温度勾配を持つ試験体中で、深さ方向への連続的な変化を捉える検討が不十分であった。

そこで本研究では、火害を受けたコンクリートにおいて、深さ方向への化学的変化の特徴を捉えることを目的の一つとして、寸法が90×90×30cmの比較的大きな試験体を対象とした加熱実験を行った。

2. コンクリートの加熱実験

2.1 試験体

コンクリートの使用材料は、普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm³)、上水道水および上澄水、海砂(表乾密度:2.64g/cm³)、および砕砂(表乾密度:2.64g/cm³)、砕石(表乾密度:2.67g/cm³)、AE 減水剤とし、表-1 に示す配(調)合条件で練り混ぜた。試験体は、図-1 に示す90×90×30cmの直方体であり、加熱面からかぶり(厚さ)165mmの位置に用心鉄筋(異形棒鋼(呼び名:D13))を4本配置し、さらに、コンクリート表面(深さ0mm)および内部(深さ25mm、50 mm、100 mm)の計4つの深さ位置で温度を測定するため、A~Cの3箇所に合計12本のK型熱電対を埋設した。コンクリート打設後の試験体は、材齢7日で脱型し、加熱実験に供するまで屋内にて静置した。なお、材齢28日まで現場で封緘養生したコンクリートの圧縮強度は31.4N/mm²であった。

^{*1 (}一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室 専門役 博士 (工学) (正会員)

^{*2} 島根大学大学院 総合理工学研究科 物質化学領域 准教授 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 修士(工学) (正会員)

^{*4(}一財)日本建築総合試験所 材料部材料試験室

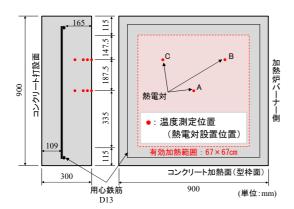


図-1 試験体の寸法および温度測定位置

表-1 コンクリートの配(調)合条件

水セメ ント比 (%)	細骨 材率 (%)	単位量(kg/m³)						
		セメント	水	海砂	骨材 砕砂	粗骨材	混和剤	
57.6	44.7	295	168	560	240	1023	2.95	

2.2 加熱方法

試験体の加熱は**図-2** に示すガス加熱炉を使用し、試験体の90×90cmの型枠面(有効加熱範囲: 67×67cm)が炉内に面するように設置した。

試験対象とした加熱温度条件は、300,500,700℃で、未加熱を加えた計4条件とし、各条件につき1体の試験体を使用した(計4体)。なお、試験時の各試験体の材齢は、それぞれ260日、218日、295日、310日である。加熱条件について、コンクリート加熱面の熱電対の表面温度(図−1に示す温度測定位置 A~C の表面温度(深さ0mm)の平均値)が、300,500,700℃に達するまで、ISO834に規定する標準加熱曲線に準拠して炉内温度を上昇させ、設定温度にて60分間保持した後、加熱炉側面の炉蓋を開放し、試験体が50~80℃となるまで加熱炉内で放冷した。冷却後の試験体を、各種試験の対象とした。

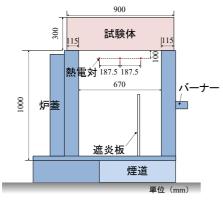


図-2 加熱試験の概要

3. 試験項目

3.1 試験体内部の温度測定

試験体中に埋設した K 型熱電対による温度記録から, コンクリート表面から深さ方向への温度勾配を求めた。

3.2 セメントペーストマトリックスの各種分析

700℃に加熱した試験体のみを対象とし、加熱面から深 さ方向へ、乾式により直径 50mm のコアを数本採取した。 採取したコアについて、以下の分析を行った。

(1) XRD および TG-DTA による分析

乾式カッターを用いてコアを20mm毎に切断し、各スライス片を微粉砕した。微粉砕時に可能な限り骨材を取り除いたのち、XRDおよびTG-DTAにより分析した。

(2) SEM および偏光顕微鏡による観察

乾式カッターを用いてコアを 40mm 毎に切断したのち,各スライス片をコアの軸方向に切断した。切断面を鏡面状態になるまで研磨してカーボンを蒸着させ,SEM により反射電子像の観察を行った。また,各スライス片から薄片を作製し,偏光顕微鏡により組織を観察した。なお,薄片の作製時には水は使わず,オイルを用いて研磨した。

3.3 コンクリートの中性化深さの測定

各試験体の加熱面から深さ方向へ, 乾式により直径 75mm のコアを採取し, JIS A 1152「コンクリートの中性 化深さの測定方法」に従って中性化深さを測定した。

3.4 コンクリートの水分分布の測定

各試験体の加熱面から深さ方向へ, 乾式により直径 75mm のコアを採取し, 乾式カッターで 20mm 毎に切断した。各スライス片について, 切断後の質量, 105℃における絶乾質量, 表乾質量を求め, 相対含水率を計算した。相対含水率の計算は, 式(1)による。

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

4. 試験結果

4.1 試験体内部の温度測定結果

加熱実験において,試験体内の温度を測定した結果を 図-3 に示す。なお,各深さ位置の温度は,温度測定位 置 A~C の最高到達温度の平均値を示す。

加熱条件 300,500,700 $^{\circ}$ のいずれも,表面から深さ方向へ温度勾配を生じた。表面温度は,順に303.9 $^{\circ}$ 、509.3 $^{\circ}$ 、718.3 $^{\circ}$ (平均値)であり,100mm 深さ位置の温度は,順に104.8 $^{\circ}$ 、135.0 $^{\circ}$ 、177.3 $^{\circ}$ であった。

4.2 セメントペーストマトリックスの各種分析結果

(1) XRD および TG-DTA による分析結果

XRD による分析結果を図-4 に、TG-DTA による分析結果を図-5 に示す。XRD の図中には、特筆すべき鉱物のピーク位置の一部を示す。

XRD の結果から、0-20mm では、 $\beta\text{-}C_2\text{S}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、石英が同定された。 $\beta\text{-}C_2\text{S}$ の有無は $2\theta\text{=}33.1^\circ$ 付近の回折線で判別し、0-20mm のみで同定された。各深さ位置で検出された石英は、試料調製の際に混入した骨

材の成分である。なお,本実験の範囲内において,石英 の相転移は明瞭に判別できなかった。

TG-DTA の結果から、質量減少は、分析位置が深くなるにつれて大きくなった。含水状態の影響が大きいものと考えられる。DTA で $450\sim500$ Cに見られる吸熱ピークは Ca(OH) $_2$ の分解(CaO+H $_2$ O)によるピーク、750 C付近の吸熱ピークは CaCO $_3$ の分解(CaO+CO $_2$)によるピークである。 H_2 O および CO $_2$ の質量減少率から計算した Ca(OH) $_2$ および CaCO $_3$ の含有率を図ー6 に示す。

(2) SEM および偏光顕微鏡による観察結果

SEM および偏光顕微鏡による観察結果を図-7に示す。 SEM 観察の結果から、深さ75mmおよび45mm位置(受熱400℃まで)は、外観に顕著な変化は見られない。深さ25mmより表層(受熱500℃以上)では、空隙(反射電子像で暗く見える箇所)が明らかに増加していた。

偏光顕微鏡により組織を観察した結果から、深さ75mmや45mm位置では、骨材間を埋めるマトリックスが暗く見え、結晶はほぼ見当たらない。一方、深さ25mm

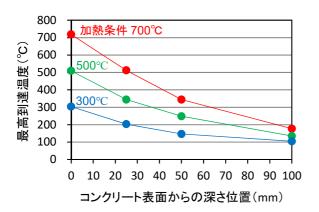
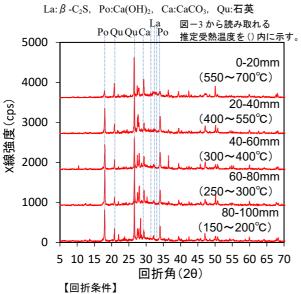
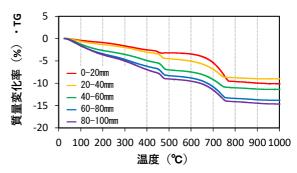


図-3 試験体内部の温度測定結果



管電圧:30kV, 管電流:15mA, X線:CuKα 図-4 XRDによる分析結果



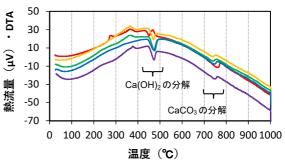


図-5 TG-DTAによる分析結果

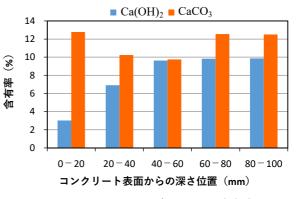


図-6 Ca(OH)₂ および CaCO₃ の含有率

コンクリート表面からの深さ位置								
5mm	5mm 25mm		75mm					
推定受熱温度								
650-700°C	約 500℃	350-400°C	約 250℃					
SEM(反射電子像)								
			20μm					
偏光顕微鏡(直交ニコル)								
	A A A: 骨	A 和 材粒子	Α 1 00μ m					

図-7 SEM および偏光顕微鏡による観察結果

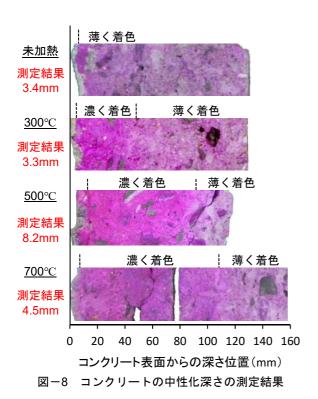
や 5mm 位置では、マトリックスに明部が多く見られ、 結晶性の物質がマトリックスを埋めていることが分かる。 深さ 5mm 位置では、大部分を結晶が埋めている。

4.3 コンクリートの中性化深さの測定結果

コンクリートの中性化深さの測定結果を図-8 に示す。 試験時の試験体材齢が異なるため、厳密な比較は困難であるが、受熱温度が高いと中性化深さが大きくなることが報告されており ^{1),10)}、500℃、700℃が相対的に大きく、500℃が最も大きい結果となった。また、加熱した3試験体の着色に、興味深い特徴が現れた。図-8 に示すように、表層の中性化部より深い領域が濃く着色し、さらに深い領域が、未加熱と同様に薄く着色した。

4.4 コンクリートの水分分布の測定結果

各試験体について、相対含水率を測定した結果を図-9に示す。未加熱の試験体と比較すると、加熱温度が上昇するにつれ、深さ方向へ乾燥が進行し、加熱条件500℃



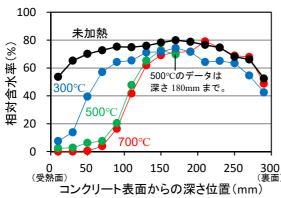


図-9 コンクリートの相対含水率の測定結果

および 700 $^{\circ}$ $^{$

5. 考察

5.1 セメント水和物の化学的変化について

加熱実験の結果より、コンクリートが高温作用を受けると、コンクリート表面から深さ方向へ温度勾配が生じた(図-3)。温度条件によって勾配は異なるが、共通して、表層では勾配は急に、深くなるにつれ穏やかになった。各試験体を代表して加熱条件 700 の試験体を分析し、深さ方向への化学的変化を捉えた。

 $0\sim20$ mm は $550\sim700$ $^{\circ}$ $^{\circ}$

一方で、TG-DTA の結果(図-5)から、0-20mm の $Ca(OH)_2$ および $CaCO_3$ の熱分解反応に着目すると、興味深い現象が見られる。DTA において、他の深さ位置と比べると、 $Ca(OH)_2$ の分解温度は低く、 $CaCO_3$ の分解温度は高い。既往の文献 8)で、 $コンクリートの冷却過程で生成する <math>Ca(OH)_2$ の結晶性は低く、分解温度が低くなることや、反対に、火害で生成した $CaCO_3$ の分解温度は高くなることが報告されている。これより、0-20mm には両物質が幾らか含まれている可能性が高いと推察される。

SEM および偏光顕微鏡で観察した結果 (図-7) から,表層の 5mm (受熱 650 \sim 700 $^\circ$ C) や 25mm 部 (受熱約 500 $^\circ$ C) では,組織が粗になるとともに,マトリックス部分に多くの結晶が認められた。 $Ca(OH)_2$ の分解による CaO の生成,C-S-H の脱水・構造変化,炭酸化による $CaCO_3$ の生成,C-S-H の分解による β - C_2S の生成に起因するものと考えられる。なお,本研究の範囲内では,XRD で CaO の検出は困難であった。一方,受熱 AOO で付近までのマトリックス中には,巨視的に結晶はほぼ認められず,非晶質の C-S-H ゲルが大部分を占めていると考えられる。

5.2 フェノールフタレインによる発色について

既往の文献において、火害が生じると中性化深さは大きくなり、その要因は、 $Ca(OH)_2$ の分解や水分の逸散によると報告されている $^{1),10}$ 。これに対し、図-9から、例えば加熱条件 700° Cでは約 50mm までが絶乾状態となり、中性化深さ(4.5mm)と整合しない。一方で、前述

したとおり、受熱温度が約 500℃以上の領域で、火害による CaCO₃ の生成を確認した。中性化深さが大きくなる要因には、火害による炭酸化も影響していると推察される。なお、加熱温度 500℃の中性化深さが 700℃より大きい要因については、本研究では明らかにできなかった。

表層の中性化域より深い領域の発色が濃くなる原因について、図-10に示す含水率との関係から考察する。図中には、指数関数により近似した温度勾配を併記した。相対含水率に着目すると、加熱温度 300、500、700℃のいずれも、発色が濃い領域は、相対含水率が約 40%以下となる領域とほぼ一致することが分かった。非加熱の相対含水率は全体的に 40%以上であり、全体が薄く着色している。含水率の低い領域ではフェノールフタレイン溶液が細孔中に浸透し、発色が濃く見える可能性が示唆されるが、詳細については更なる検討を要する。これより、フェノールフタレインの発色を見ることで、火害の影響範囲を簡便に調査できる可能性がある。なお、図-10より、相対含水率が低くなり始める変曲点は、受熱温度が約 100℃となる位置とおよそ重なることも分かった。

5.3 コンクリートの化学的変化の整理

既往の文献と本実験結果から、加熱条件 700℃の試験体を例に、コンクリート表面から深さ方向への受熱温度、物理的変化および化学的変化の関係を図-11 に整理する。なお、各変化は受熱温度によって共通するため、図-11 に示す特徴は、他の加熱条件にも適用できる。

受熱したコンクリートでは, コンクリート表面から深

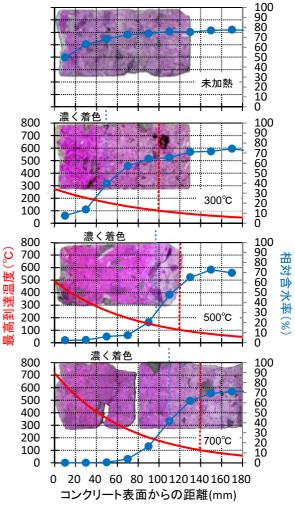


図-10 中性化深さ測定時の発色と含水率の関係

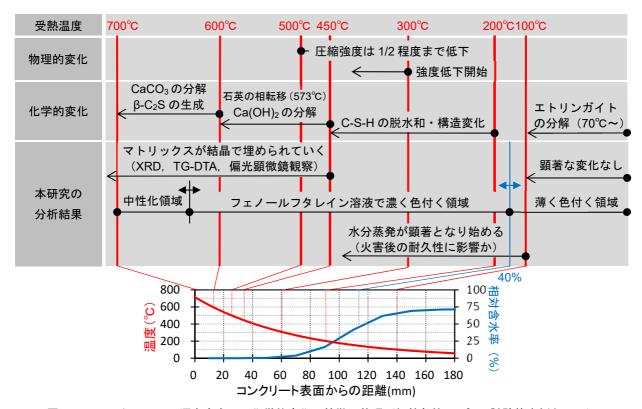


図-11 コンクリートの深さ方向への化学的変化の特徴の整理(加熱条件700℃の試験体を例として)

さ方向へ,温度勾配と水分の分布が生じ,これに応じて 幾つかの特徴的な領域に区分することができる。

圧縮強度が大きく低下する 500°C以上の受熱温度領域について、 $450\sim600$ °Cでは、 $Ca(OH)_2$ が分解し、 $600\sim700$ °Cでは、 $CaCO_3$ の分解や、C-S-H の分解などに伴う β -C₂S の生成が起こる。これらの化学的変化は、XRD および TG-DTA により分析できる。化学的変化に伴い、非晶質な C-S-H が大部分を埋めていたマトリックスには結晶が多く生成する。偏光顕微鏡を用いると、明瞭に観察することができる。

500℃以下の受熱温度領域について、圧縮強度が顕著な低下を始める300℃付近では、200~450℃で C-S-H の脱水和や構造変化が生じるが、本研究の分析手法では、捉えることが難しかった。ただし、深さ方向へ連続的に含水率の測定を行い、含水率の減少が顕著になる変曲点を読み取ることにより、約100℃以上の受熱温度領域を判断することは可能である。低含水率となる約100℃以上の受熱温度領域では、物質移動性が高くなる可能性が考えられ、耐久性能を低下させることが懸念されるが、詳しくは更なる検討を要する。

中性化深さを測定する際に、フェノールフタレインによる発色状態をよく観察すると、発色が濃くなる領域があり、相対含水率が約40%以下に低下している領域と重なることが明らかとなった。火害の影響により含水率が低下している範囲を簡便に捉えられる可能性がある。今後、更なるデータの蓄積が必要である。

なお,以上の結論は,限定的な条件下で得られたものである。今後は,加熱時間,部材寸法,消火活動(放水), 火災後の経過時間の影響や,火害が各種耐久性能に及ぼす影響などに関する検討が必要と思われる。

6. まとめ

本研究では、加熱条件 300, 500, 700℃で加熱したコンクリート試験体 (90×90×30cm) について、セメント水和物の化学的変化や水分分布の変化を表面から深さ方向へ連続的に分析し、以下の結論を得た。

- ・ コンクリート表面から深さ方向へ温度勾配が生じ、 これに伴いセメント水和物や水分状態が変化する。 受熱温度と化学的変化の特徴との関係を、深さ方向 に区分して整理できた。
- ・ 450~600℃では $Ca(OH)_2$ の分解,600~700℃では $CaCO_3$ の分解や β - C_2S の生成が確認され,マトリックス中の結晶相が増加した。
- ・ 水分蒸発が顕著となる温度は約100℃であり、100℃ 以上の温度領域では含水率が大きく低下している ことを、深さ方向への連続的な含水率測定により明 らかにした。

- ・ 中性化域を除く低含水率の領域では、フェノールフタレイン溶液による発色が濃くなることが分かった。これにより、熱の影響範囲を簡便に調査できる可能性を見出した。
- ・ 火害により中性化深さが大きくなる要因として、火 災時の炭酸化も影響していると推察された。

謝辞:本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(B) 25289132、研究代表者:大阪大学大学院鎌田敏郎、研究分担者:立命館大学内田慎哉、大阪大学大学院寺澤広基)の援助を受けて作製された試験体を用いて行った。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 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,2015
- S.K. Handoo, et al.: Physicochemical, mineralogical, and morphological characteristics of concrete exposed to elevated temperatures, Cem. Concr. Res., Vol.32, pp.1009-1018, 2002
- N. Yuzer, et al.: Compressive strength-color change relation in mortars at high temperature, Cem. Concr. Res., Vol.34, pp.1803-1807, 2004
- 4) M. J. DeJong, F Ulm: The nanogranular behavior of C-S-H at elevated temperatures (up to 700°C), Cem. Concr. Res., Vol.37, pp.1-12, 2007
- 5) W. Lin, et al.: Microstructures of fire-damaged concrete, ACI Mater. J., Vol.93, No.3, pp.199-205, 1996
- C. Alonso, L. Fernandez: Dehydration and rehydration process of cement paste exposed to high temperature environments, Journal of materials science, Vol.39, pp.3015-3024, 2004
- E. Annerel, L. Taerwe: Revealing the temperature history in concrete after fire exposure by microscopic analysis, Cem. Concr. Res., Vol.39, pp.1239-1249, 2009
- M. Castellote, et al.: Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction, Cem. Concr. Res., Vol.34, pp.1633-1644, 2004
- B. Georgali, P.E. Tsakiridis: Microstructure of fire-damaged concrete. A case study, Cem. Concr. Compos., Vol.27, pp.255-259, 2005
- 10) 小林幸一,枝広英俊:火害を受けたコンクリート構造物に対する非破壊・微破壊試験の適用に関する研究,日本建築学会構造系論文集,第73巻,第629号,pp.1027-1034,2008