

## 論文 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

八代 大生\*1・新 大軌\*2・吉田 夏樹\*3・奥村 勇馬\*4

**要旨:** 本研究では、火災時の雰囲気中に存在する CO<sub>2</sub> および火害後の暴露環境中の CO<sub>2</sub> がセメント硬化体の化学的変化（特に炭酸化）に及ぼす影響について検討した。TG-DTA を用いて CO<sub>2</sub>5% フロー下で測定したセメント硬化体では、400°C から 500°C において質量増加が生じ、その際結晶相は Ca(OH)<sub>2</sub> から CaCO<sub>3</sub> へ変化した。よってセメント硬化体が高 CO<sub>2</sub> 環境下で受熱すると硬化体中の Ca(OH)<sub>2</sub> が雰囲気中の CO<sub>2</sub> と反応して炭酸化する可能性が示唆された。また加熱後の暴露によりセメント硬化体の炭酸化は数日程度で進行し、600°C で加熱したセメント硬化体は 1000°C で加熱したセメント硬化体より速く炭酸化することが明らかとなった。

**キーワード:** 火害, 炭酸化, 化学的変化, 水酸化カルシウム, 微粒子, 非晶質

## 1. はじめに

コンクリートの劣化現象として強度や耐久性が低下する火害が注目されている。日本コンクリート工学会では、2015 年から 2017 年まで「高温環境下におけるコンクリートの性能評価に関する研究委員会」が設置された。

当委員会の活動に関連して新ら<sup>1)</sup>と吉田ら<sup>2)</sup>は、コンクリートが受熱した際のセメント水和物の化学的変化を検討し、以下のように整理した。加熱温度 200°C でカルシウムアルミネート系水和物が分解する。400°C から 600°C では Ca(OH)<sub>2</sub> が分解し、同時に C-S-H の構造にも変化が生じる。800°C, 1000°C においては分解したセメント水和物の再合成がおこり CaO, β-C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF を生成する。また、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可能性があるとしている。

一方で、岸谷ら<sup>3)</sup>は火害によりコンクリートが中性化した領域をフェノールフタレインを用いて測定することで、受熱の程度を定性的に判別可能であると報告している。このような、フェノールフタレインを用いた火害によりコンクリートが中性化した領域を診断する試験方法や評価指標に関する研究は多く報告されている<sup>4)</sup>。

また、小林ら<sup>5)</sup>は火害を受けたコンクリートにおいてフェノールフタレインにより呈色しない中性化した領域が加熱直後から確認され、加熱後時間が経つと中性化した領域が拡大することを報告している。これは火災時の燃焼ガス中に存在する CO<sub>2</sub> ガスによってペースト部分に炭酸化が生じる領域と火害後の暴露環境中の CO<sub>2</sub> ガスによって炭酸化が生じる領域があることを示唆していると考えられる。したがって、火害を受けたコンクリートの

セメントペースト部分と CO<sub>2</sub> との反応についても明確にすることが必要であると考えられる。

そこで本検討ではコンクリートが火害によって炭酸化するメカニズムを解明することを目的として、加熱時の燃焼ガス中に存在する CO<sub>2</sub> ガスがセメントペーストの化学的変化に及ぼす影響および火害後の暴露環境において空気中の CO<sub>2</sub> によって生じる炭酸化について検討を加えた。

## 2. 実験概要

## 2.1 使用材料

セメントには研究用普通ポルトランドセメント(OPC)を用いた。OPCの化学組成を表-1に、Bogue式により算出した鉱物組成および物理的性質を表-2に示す。

水セメント比(W/C)は0.4とし、スパチュラを用いて10分間練り混ぜを行い、スチロール瓶を用いて20°Cの恒温環境下で28日封緘養生した試料を作成した。また、試薬の水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub> (ポルトランドライト)、以下CH)を用いた検討を行った。

2.2 加熱中のCO<sub>2</sub>ガスの影響に対する検討

加熱中のCO<sub>2</sub>ガスの影響を観察するため、セメント硬化体を粉砕して粉体試料とし、粉体試料および試薬のCHに対してN<sub>2</sub>フローおよびCO<sub>2</sub>5%フローでTG-DTAのフローガスを制御し20°Cから1000°Cまでの質量変化および反応熱について解析を行った。昇温条件は10°C/minとし、N<sub>2</sub>ガスおよびCO<sub>2</sub>ガスの流量は200ml/minとした。

## 2.3 加熱および暴露に伴うセメント硬化体の変化

養生後、水和停止処理を行わずただちに、0.5~1cm程度まで硬化体を粗粉砕した。粉砕した試料をアルミナ

\*1 島根大学 自然科学研究科 環境システム科学専攻 修士課程 (正会員)

\*2 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)

\*3 (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)

\*4 (一財)日本建築総合試験所 材料部材料試験室 (非会員)

表-1 セメントの化学組成 (mass%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>4</sub>	Cl
OPC	20.91	5.44	2.94	65.16	1.54	2.08	0.27	0.39	0.26	0.14	0.05	0.014

表-2 セメント物理的性質及び鉱物組成 (mass%)

	Density(g/cm <sup>3</sup> )	Blaine(cm <sup>2</sup> /g)	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
OPC	3.16	3420	60	15	9	9

つばに移し、受熱温度 600, 1000°Cを想定し、マッフル炉を用いて各温度で 4 時間加熱した。その後室温 20°C、相対湿度 40%の実験室内で 1, 2, 3, 7, 14 日間暴露した。

### 2.4 加熱および暴露に伴う OPC 硬化体中の結晶相および化学的変化の解析

加熱した試料および暴露した試料を微粉碎したのち、粉末 X 線回折内部標準法(Bruker, D2 PHASER; 管球 Cu, 管電圧 30kV, 電流 10mA) により各試料の結晶相を同定した。また、暴露した試料については TG-DTA(昇温条件 10°C/min)により CH, CaCO<sub>3</sub> について定量的な評価を加えた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 セメント硬化体の化学的変化に及ぼす加熱雰囲気の影響

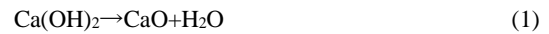
セメント硬化体を粉碎した試料の昇温時 (20°Cから 1000°C) の質量変化および反応熱について、TG-DTA を用い、フローガスを変化させて解析を行った。

セメント硬化体の粉体試料を N<sub>2</sub> をフローしながら測定した結果を図-1 に示す。前報りと同様に 20°Cから 400°C付近までは硬化体中のアルミネート系水和物や C-S-H などの分解による質量減少が確認される。また、400°Cから 500°Cにおいて吸熱を伴う急激な質量減少反応が生じており、これは硬化体中の CH の分解に由来するものと考えられる<sup>2)</sup>。また、CaCO<sub>3</sub> の分解が確認される 700°Cから 800°Cでは質量変化および反応熱の発生が見られないことから、本研究で使用したセメント硬化体において炭酸化はほとんど生じていない。

次に CO<sub>2</sub>5%フロー下での測定結果を図-2 に示す。N<sub>2</sub> フローでは確認された 400°Cから 500°C付近の CH 由来の質量減少は確認されず、むしろ質量増加が生じ、その後加熱にともないゆっくりと質量減少が生じた。また、700°Cから 800°Cにおいて吸熱ピークおよび質量減少が確認された。

以上のような変化を詳細に検討するために、セメント中の CH を模擬して CH 試薬を使用して同様の実験を行

った。N<sub>2</sub> フロー下での CH 試料の TG-DTA の測定結果を図-3 に示す。400°Cから 500°Cにおいて吸熱を伴う急激な質量減少が生じている。この際の質量減少率は 25%程度であり、Ca(OH)<sub>2</sub> (分子量 74g/mol) が CaO(分子量 56g/mol) となる下記に示す反応式(1)が完全に進行していると考えられる。



CO<sub>2</sub>5%フロー下での CH 試料の TG-DTA の測定結果を図-4 に示す。CO<sub>2</sub> フローの場合は N<sub>2</sub> フローとは異なり、300°Cと 400°C付近に発熱ピークが確認された。また、2 回目の発熱ピークが生じた 400°C付近から 600°C付近にかけて急激な質量増加が生じた。この際の化学変化を明確にするために CO<sub>2</sub> ガス雰囲気中(CO<sub>2</sub> 濃度 100%, 流量

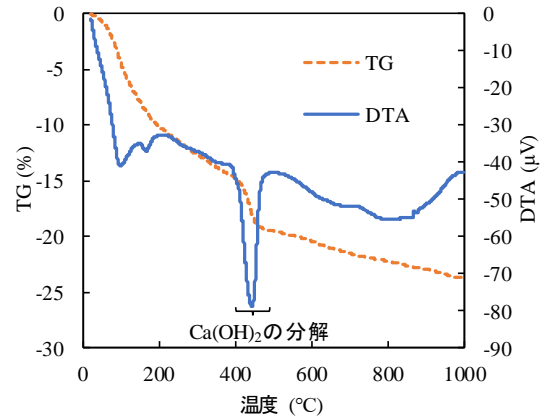


図-1 N<sub>2</sub> フローでの OPC 硬化体の分析結果

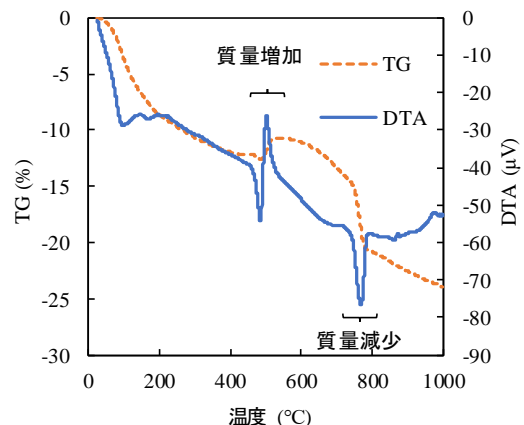


図-2 CO<sub>2</sub>5%フローでの OPC 硬化体の分析結果

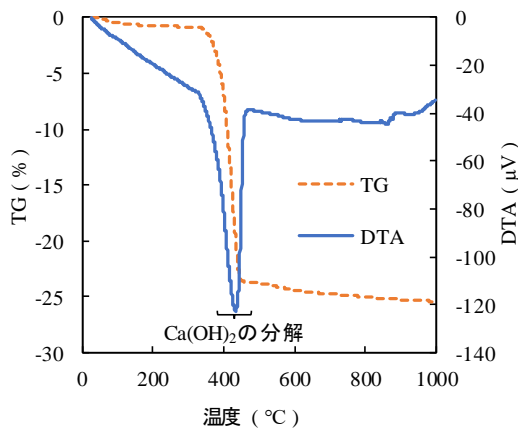


図-3 N<sub>2</sub>フローでのCa(OH)<sub>2</sub>試薬の分析結果

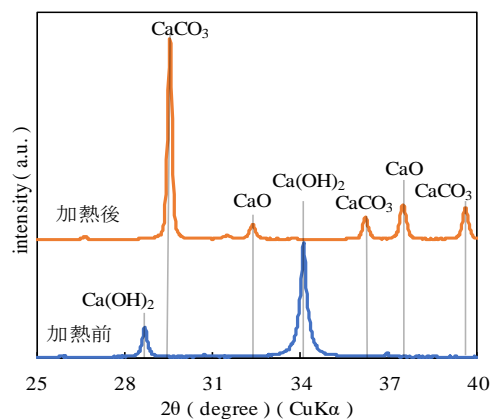


図-5 Ca(OH)<sub>2</sub>試料 XRD パターン

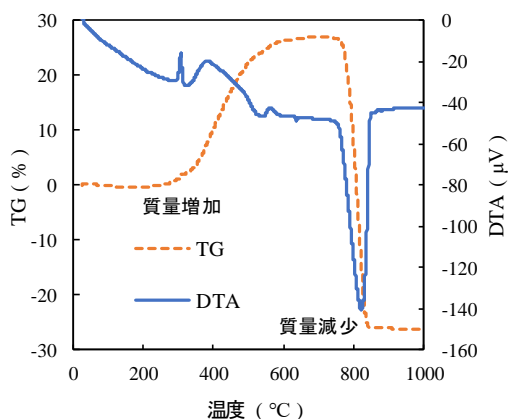


図-4 CO<sub>2</sub>5%フローでのCa(OH)<sub>2</sub>試薬の分析結果

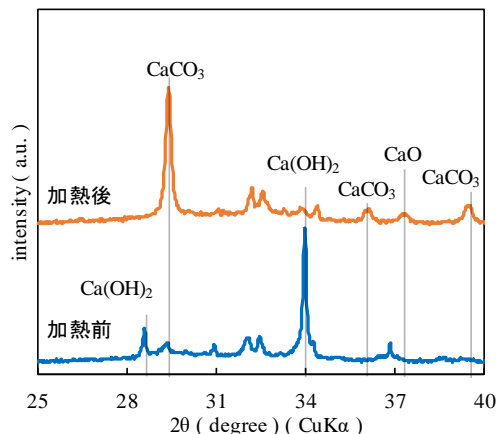


図-6 セメント硬化体粉体試料のXRDパターン

120ml/min)で受熱温度 600°Cを想定し、マッフル炉を用いて 4 時間加熱した CH 試料と加熱前の試料の XRD 測定の結果を図-5 に示す。加熱前の試料は CH(ポルトランドイト)のピークが確認されたが、加熱後の試料では CH のピークが消失し、CaCO<sub>3</sub>(カルサイト)の強いピークが出現した。よって図-4 の CO<sub>2</sub> ガス 5% フロー下では 400°C 付近で下記に示す反応式(2)および(3)の反応が生じ、CH が CaO に分解すると同時にフローしている CO<sub>2</sub> と即座に反応し CaCO<sub>3</sub>(分子 100g/mol)が生成し、その結果質量が増加する。さらに 800°C 付近では生成した CaCO<sub>3</sub> が反応式(4)により分解し質量が減少したと推察できる。



なお、既往<sup>9)</sup>の研究でも報告されているように 300°C 付近の鋭い発熱ピークは発熱に伴う質量増加が少ないことから、CO<sub>2</sub> ガスが CH 表面上で反応し、CaCO<sub>3</sub> の結晶核を生成する表面反応であると考えられる。

図-6 に CH の場合と同様に加熱前とマッフル炉を用いて CO<sub>2</sub> ガス雰囲気中(CO<sub>2</sub> 濃度 100%, 流量 120ml/min)において 600°C で加熱したセメント硬化体の粉体試料の XRD パターンを示す。加熱前に確認されている CH のピ

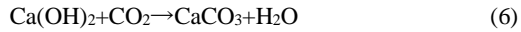
ークは、CO<sub>2</sub> 環境下で加熱後には減少し、CaCO<sub>3</sub> 由来のピークが強くなっていることが確認できる。以上の結果から、図-2 の CO<sub>2</sub>5% フロー下でのセメント硬化体の粉体試料で確認された 400°C から 500°C 付近の質量増加は CH 試料と同様にセメント中の CH が分解する際に同時に CO<sub>2</sub> と反応し CaCO<sub>3</sub> を生成し、700°C から 800°C での質量減少は CaCO<sub>3</sub> が分解したことが理由であると推察できる。実際の火災時の燃焼ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度は 5% 程度まで上昇することが報告されており<sup>7)</sup>、実際に火害を受けたコンクリートにおいても燃焼ガス中の CO<sub>2</sub> ガスによる炭酸化反応が起こりうると考えられる。これが先述の小林ら<sup>5)</sup>が報告しているような火害直後からコンクリートに炭酸化した領域が存在する理由と推察される。

### 3.2 火害を受けた OPC 硬化体の変化に及ぼす暴露の影響

3.1 で述べたようにセメント硬化体は加熱時の CO<sub>2</sub> の影響により炭酸化する可能性があることが明らかとなった。一方で、火害を受けたコンクリートでは水和物が分解され、空隙構造が粗になっていることから火害後の暴露環境において空気中の CO<sub>2</sub> による炭酸化の影響を受けやすいことが想定される。そこで次に火害後の暴露により生じる炭酸化反応について検討した。

TG-DTA の分析結果から Air フロー中で 600°C を想定し、

マッフル炉を用いて加熱した試料の暴露(室温 20°C, 相対湿度 40%)による生成物の経時変化を算出した結果を図-7に示す。600°Cで加熱したセメント硬化体は加熱直後(0day)からわずかに CaCO<sub>3</sub>や CH が存在しており, 暴露1日後においてCaCO<sub>3</sub>の含有率が増加した。これは3.1で述べたように加熱の際に空气中に存在するCO<sub>2</sub>と直接反応したことや加熱後の冷却過程で CaO と空气中的水分が反応し(再水和)さらに CO<sub>2</sub> と反応して反応式(5), (6)を生じているためであると推察される。



その後, 暴露3日目までは CH, CaCO<sub>3</sub>の含有率はほとんど変化していない。しかし, 暴露7日以降では再び CaCO<sub>3</sub>含有率が増加し, これに伴い CH の含有率が減少した。これは反応式(6)が生じ, CH が空气中的 CO<sub>2</sub> と反応し CaCO<sub>3</sub>へと変化したためと考えられる。

600°Cで加熱し空气中に暴露した試料の XRD パターンを図-8に示す。加熱直後(0day)ではθ=29°付近の CaCO<sub>3</sub>のピークはわずかにしか確認できないが, 暴露時間の経過に伴い CaCO<sub>3</sub>のピーク強度が増加していることがわかり, これは図-7の結果と対応している。また, θ=18°付近に確認される CH については既報<sup>2)</sup>と同様に加熱前から加熱直後で CH の分解に伴い大きく減少し, 加熱前のセメント試料中の CH と比較して微弱なブロードなピークが確認された。また, 暴露1日から暴露14日においても再水和による CH のピーク強度の増加は明確には確認できなかった。一方, TG-DTA の測定結果より加熱直後から暴露14日において CH は試料中に10%程度存在していることから, 再水和によって生成した CH は結晶性が低いと推察できる。

600°Cで加熱し暴露した試料の DTA 曲線を図-9に示す。CH の脱水ピークが, セメントの水和反応により生成する CH の分解温度(405°Cから 515°C)よりも低い温度で確認された。既往の研究<sup>2, 8)</sup>ではコンクリートの冷却過程で生成する CH はその分解温度が低くなることが報告されており, 火災後の暴露環境により生成する CH もこのような物質が含まれている可能性があると考えられる。

また, 兼松らはセメント硬化体が 400°C以上の加熱履歴を受けると再水和によって生成した CH の粒径が小さくなることで分解温度が低くなることを報告しており<sup>9)</sup>, 本研究においても同様の現象が生じている可能性もある。

以上から, 再水和によって生成した CH は結晶性が低く, 粒径が小さいものであると推察される。

さらに, CaCO<sub>3</sub>のピークは加熱直後から暴露3日において確認されなかったが, 暴露7日から明確に観察され

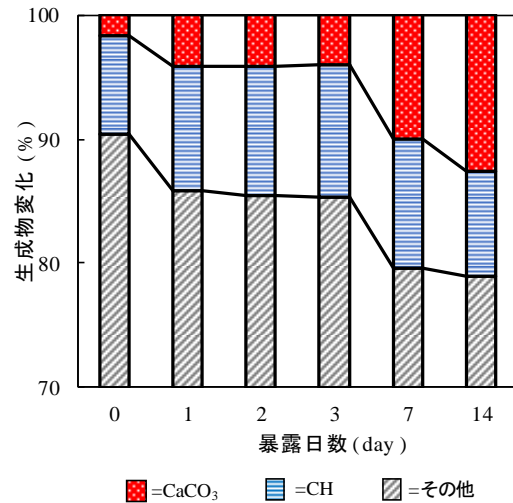


図-7 600°Cで加熱した試料の暴露による生成物変化

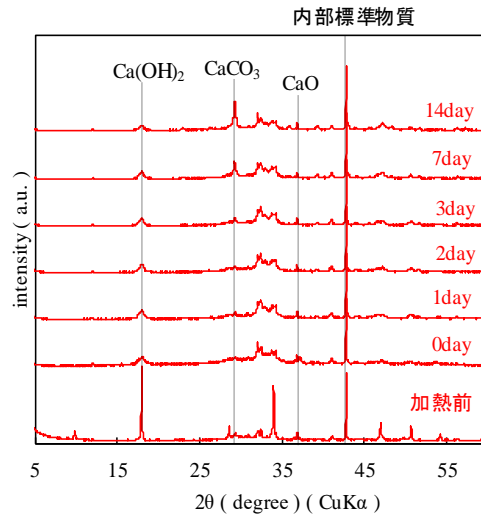


図-8 暴露によるXRDパターンの経時変化(600°C)

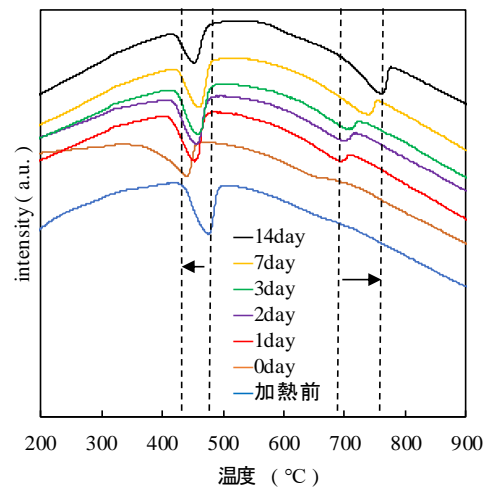


図-9 セメント硬化体のDTAの経時変化(600°C)

ることから暴露後7日程度で炭酸化が進行していると考えられる。これは図-7の結果で暴露7日においてCaCO<sub>3</sub>の含有量が大幅に増加することと良く対応している。なお、700°C付近に確認できるCaCO<sub>3</sub>の分解による吸熱ピークは暴露経過時間に伴い高温側へシフトしており、炭酸化に伴い生成したCaCO<sub>3</sub>の粒径が粗大化するという既往の研究と一致していると考えられる<sup>8)</sup>。

以上のように600°C程度で火害を受けた0.5~1cm程度まで粉砕したセメント硬化体の場合は加熱後の暴露による炭酸化が7日程度でも進行することが明らかとなった。実際のコンクリート火害を受けたコンクリートでも同様のメカニズムで炭酸化領域が経時変化とともに増加する可能性があると考えられ、小林ら<sup>5)</sup>の報告と整合するものと思われる。なお、本研究で使用した試験体はサイズがモルタルやコンクリートと比較して小さいため、暴露により空気中のCO<sub>2</sub>と容易に反応していると考えられる。今後、コンクリートや大型セメントペーストを用いて加熱表面からのCO<sub>2</sub>ガスの拡散速度などを詳細に検討する必要があると考えられるが、これは今後の課題とする。

次に、より高温で火害を受けたコンクリートを想定して1000°Cで加熱したセメント硬化体について検討した。

図-10にTG-DTAにより算出した生成物変化を示す。加熱直後(0day)ではほとんどCHやCaCO<sub>3</sub>は含有されていなかったが、CH、CaCO<sub>3</sub>含有率が暴露の経過とともに徐々に増加した。よって、1000°Cで火害を受け、暴露したセメント硬化体についても、600°Cで火害を受けた試料と同様に加熱により生成したCaOが空気中の水やCO<sub>2</sub>と反応しCHおよびCaCO<sub>3</sub>が生成すると考えられる。しかし、CaCO<sub>3</sub>含有率は600°Cで加熱し暴露した試料に比べて増加しておらず1000°Cで加熱した試料は600°Cで加熱した試料に比べてCaCO<sub>3</sub>の生成量が少ない。本検討においても前報りと同様に1000°Cで加熱した試料においてC<sub>4</sub>AFやβ-C<sub>2</sub>Sの再合成が生じており、CHやC-S-Hの分解により生成するCaOの一部がこれらのセメント鉱物の再合成により消費されていると考えられる。よって、1000°Cの加熱により生成されるCaOの含有量がセメント鉱物の再合成のない600°Cの加熱により生成するCaOの含有量より少ないと考えられる。以上のことから1000°Cで加熱した試料は空気中の水分やCO<sub>2</sub>と反応するCaOの量が600°Cで加熱した試料と比較して少ないため炭酸化の速度が600°Cで加熱した試料に比べて遅いと考えられる。

1000°Cで加熱し暴露した試料のXRDパターンを図-11に示す。1000°Cで加熱した試料は600°Cとは異なり、暴露時間の経過に伴うCaCO<sub>3</sub>のピーク強度の増加は明

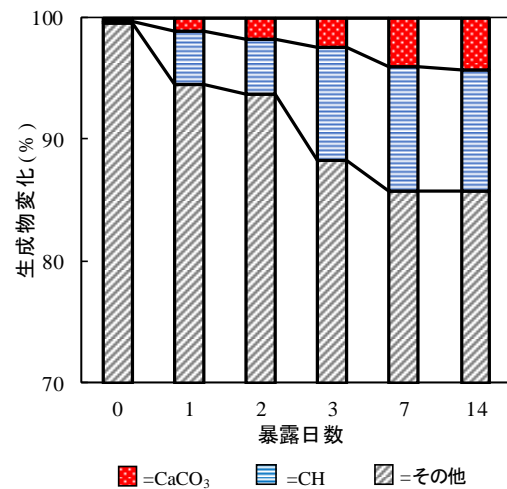


図-10 1000°Cで加熱した試料の暴露による生成物変化

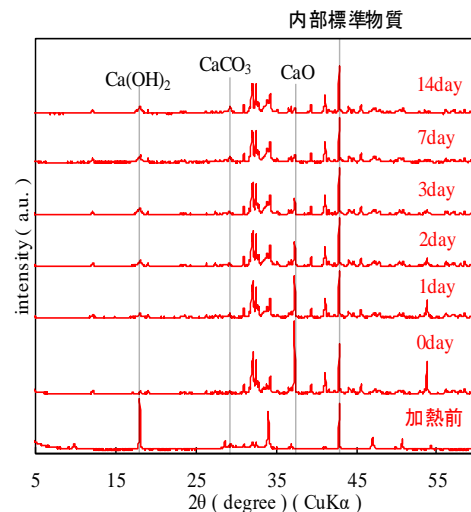


図-11 暴露によるXRDパターンの経時変化(1000°C)

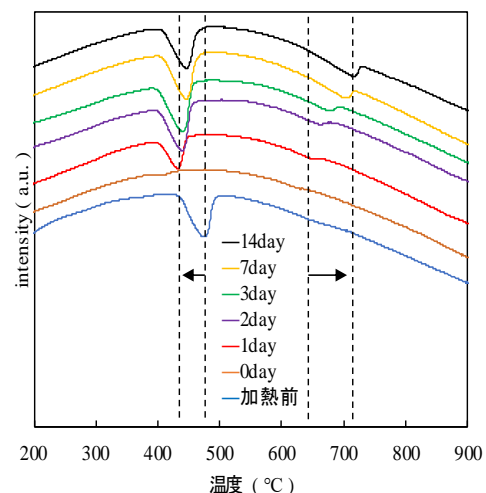


図-12 セメント硬化体のDTAの経時変化(1000°C)

確には確認できなかった。また、加熱直後(0day)から CaO に由来する強いピークが出現した。600°Cで加熱した場合とは異なり結晶性の高い CaO が生成しているものと考えられ、これが炭酸化の進行が遅いことと相関している可能性もある。また CaO の暴露時間の経過とともにピークは徐々に減少した。再水和により生成する CH については 600°Cで加熱した試料同様、加熱前の  $\theta=18^\circ$  付近の CH のピークと比較してブロード化していた。1000°Cで加熱し暴露した試料の DTA 曲線を図-12 に示す。再水和した CH の分解温度が低温側にシフトしており、1000°Cで加熱した試料でも結晶性が低く、粒子径の小さい CH が生成したと考えられる<sup>2, 8, 9)</sup>。なお、600°C加熱の場合と同様に 700°C付近の CaCO<sub>3</sub>の分解による吸熱ピークも暴露経過時間に伴い高温側へシフトしていることが確認された<sup>8)</sup>。

以上のように火害後、セメント硬化体が暴露されることにより生じる炭酸化反応は数日程度の暴露で生じ、その加熱温度により炭酸化の進行速度が異なることが明らかとなった。

#### 4. まとめ

本研究では、火害によってもたらされる炭酸化メカニズム解明について、OPC 硬化体の粉体試料をフロー制御した TG-DTA を用いることで検討した。また、火害後に暴露によって生じる炭酸化についてもあわせて検討した。その結果以下の結論を得た。

- (1) セメント硬化体の粉体試料を N<sub>2</sub> をフローしながら TG-DTA 測定を行った結果、20°Cから 400°C付近までは硬化体中のアルミネート系水和物や C-S-H などの分解による質量減少が確認された。また、400°Cから 500°Cにおいて硬化体中の CH の分解に由来する吸熱反応および急激な質量減少が確認された。
- (2) CO<sub>2</sub> フロー下で TG-DTA を測定したセメント硬化体の粉体試料の場合では、400°Cから 500°C付近の CH 由来の質量減少は確認されず、むしろ質量増加が確認された。また、この際結晶相は CH から CaCO<sub>3</sub> へ変化した。よって、セメント硬化体が高 CO<sub>2</sub> 環境下で受熱すると硬化体中の CH が雰囲気中の CO<sub>2</sub> と反応して直接炭酸化する可能性が示唆された。
- (3) 火害後の暴露によって生じる炭酸化について検討した結果、600°Cで加熱したセメント硬化体において、加熱後再水和により生成する CH は XRD パターンにより微弱なブロードなピークが確認され、TG-DTA により測定した CH の脱水ピークがセメントの水和反応により生成する CH の分解温度より低い温度で確認された。以上より再水和により生成する CH は結晶性が低く、粒子径が小さいものである

と推察される。また、炭酸化によって生成する CaCO<sub>3</sub>の分解温度も暴露経過時間に伴い高温側へシフトしていることが確認された。

- (4) 1000°Cで加熱したセメント硬化体において再水和によって生成する CH については 600°Cで加熱した試料と同様の傾向が得られた。しかし、炭酸化の進行速度が遅いことが明らかとなった。これは加熱により生成する CaO の生成量や結晶性によるものであると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 新大軌, 吉田夏樹, 俵あかり, 高橋周: 加熱によるセメント硬化体の化学的变化, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.649-654, 2017
- 2) 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变化に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.643-648, 2017
- 3) 岸谷孝一, 森実: 火害を受けた鉄筋コンクリート建物の受熱温度の推定, セメント・コンクリート, No.302, pp.13-20, 1972
- 4) 春畑仁一, 阪口明弘, 皿井剛典: 火害を受けたコンクリート構造物の劣化診断手法の検討 その1.加熱実験の概要とコンクリート表面の色彩, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.125-126, 2013
- 5) 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, Vol.73, No.629, pp.1027-1034, 2008
- 6) 山田英夫: 水酸化カルシウムの加熱炭酸化, 石膏と石灰, No.178, pp.121-128, 1982
- 7) 鈴木唯一郎, 武田松男, 稲村武敏, 田中康之: 火災現場における燃焼生成ガスの採取・分析について, 消防科学研究所報 26号, pp.45-52, 1989
- 8) M. Castellote, et al.: Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction, Cement and concrete research, Vol.34, pp.1633-1644, 2004
- 9) 小山拓, 兼松ほか: 高温加熱を受けたセメントペースト中の水酸化カルシウムの関する研究, 日本建築学会学術講演梗概集, pp.189-190, 2017
- 10) 田中裕子: 水酸化カルシウム結晶成長に及ぼすカルシウム塩の影響, 石膏と石灰, No.183, pp.59-65, 1983
- 11) 日本建築学会: 建物の火害診断および補強・補修方法指針・同説, 2015