

火災による熱を受けたコンクリートの化学的変化に関する検討

A Study on Chemical Change of Fire-damaged Concrete

吉田 夏樹 *1、新 大軌 *2、木野瀬 透 *3、奥村 勇馬 *4

1. はじめに

2015年に日本コンクリート工学会に「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(JCI-TC154A)」が設置されるなど、コンクリートの「火害」のメカニズム解明への機運が高まっている。当該委員会活動において「セメント水和物の化学的変化」が課題の一つとして取り上げられたことを機に、筆者らは、コンクリートの火害をテーマに、化学的な観点から基礎的な実験を継続している。

鉄筋コンクリートが火災による熱を受けると、受熱温度に応じてコンクリートの強度、コンクリートと鉄筋の付着強度、耐久性能等が低下する。例えば、受熱温度が300℃を超えると圧縮強度の低下は大きくなり始め^{1),2),3)}、500℃に達すると圧縮強度は健全時の1/2程度まで低下することや¹⁾、鉄筋との付着強度は500℃で1/4程度になること¹⁾が報告されている。このような劣化が生じる要因として、高温下における骨材とセメント組織の熱膨張・収縮挙動の相違⁴⁾、石英質骨材中の石英の相転移(573℃)に起因する骨材の膨張⁵⁾、セメント水和物の化学的変化⁴⁾などが挙げられる。

高温下でのセメント水和物の化学的挙動については、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おり、概ね以下のように整理できる。

- 受熱温度70~100℃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℃ではC-S-Hが分解し、β-C₂Sが生成する^{5),6)}。
- 分解して生成したCaOと空気中のCO₂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による熱を受けると、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、深さ方向へ化学的・物理的変化が生じるため、これを捉える手法を確立できれば、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、既往の研究例では、表面からの温度勾配履歴を持つコンクリート試験体について、加熱面からの深さに対する化学・物理的変化を連続的に捉えているとは言い難い。

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い、各種分析を行った。なお、本稿の内容は文献¹⁰⁾において既に発表していることをお断りしておく。

*1 YOSHIDA Natsuki : (一財)日本建築総合試験所 試験研究センター 材料部 材料試験室 室長代理 博士(工学)
 *2 ATARASHI Daiki : 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)
 *3 KINOSE Toru : (一財)日本建築総合試験所 試験研究センター 材料部 材料試験室 修士(工学)
 *4 OKUMURA Yuma : (一財)日本建築総合試験所 試験研究センター 材料部 材料試験室

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：2.56g/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、コンクリート表面（深さ0mm）および内部（深さ25mm、50mm、100mm）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。

表-1 コンクリートの配（調）合条件

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単体量(kg/m ³)					
		セメント	水	細骨材		粗骨材	混和剤
				海砂	砕砂		
57.6	44.7	295	168	560	240	1023	2.95

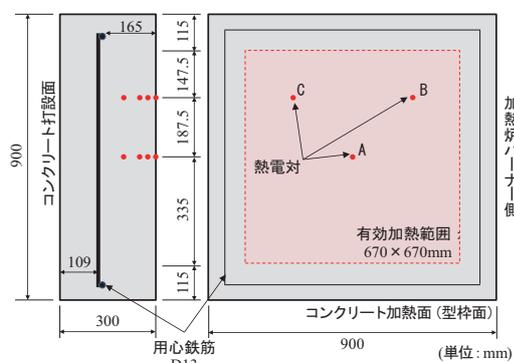


図-1 試験体の寸法および温度測定位置

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。

加熱温度条件は、未加熱、300℃、500℃、700℃の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310日、260日、218日、295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て放冷した。冷却後の試験体加熱面から乾式でコアを採取し、加熱面からの深さに対する化学・物理的特性の変化を各種分析によって求めた。

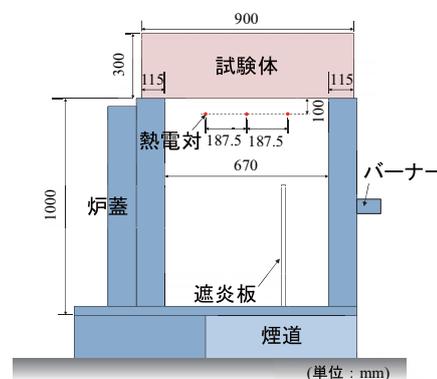


図-2 加熱実験の概要

3. 測定項目

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、以下の分析を行った。

3.2.1 XRD および TG-DTA による分析

乾式でコアを20mm毎に切断し、各スライス片を微粉碎した。微粉碎時に可能な限り骨材を取り除き、XRD およびTG-DTAにより分析した。

3.2.2 SEM および偏光顕微鏡による観察

乾式でコアを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。

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

4. 測定結果

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℃のいずれも、想定したとおり、表面から深さ方向へ温度勾配を生じた。

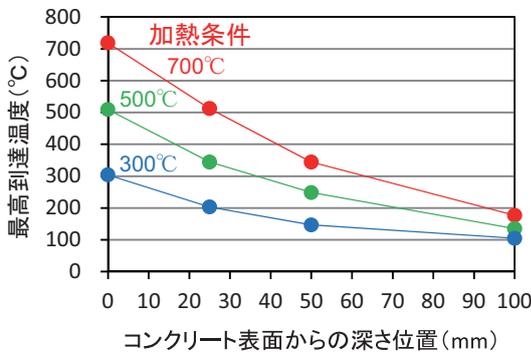


図-3 試験体内部の温度測定結果

4.2 ペーストマトリックスの各種分析結果

4.2.1 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。

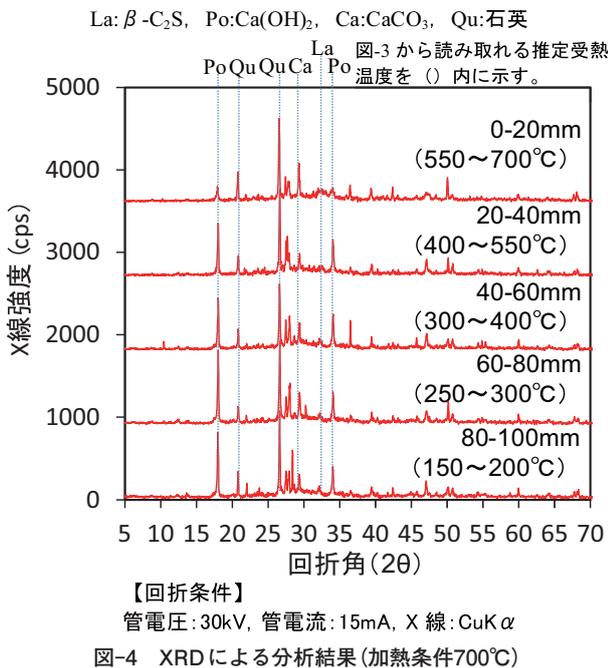


図-4 XRDによる分析結果(加熱条件700℃)

XRDの結果から、0-20mmでは、 β -C₂S、Ca(OH)₂、CaCO₃、石英が同定された。 β -C₂Sの有無は $2\theta = 33.1^\circ$ 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。

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450~500℃に見られる吸熱ピークはCa(OH)₂の分解(CaO+H₂O)によるピーク、750℃付近の吸熱ピークはCaCO₃の分解(CaO+CO₂)によるピークである。

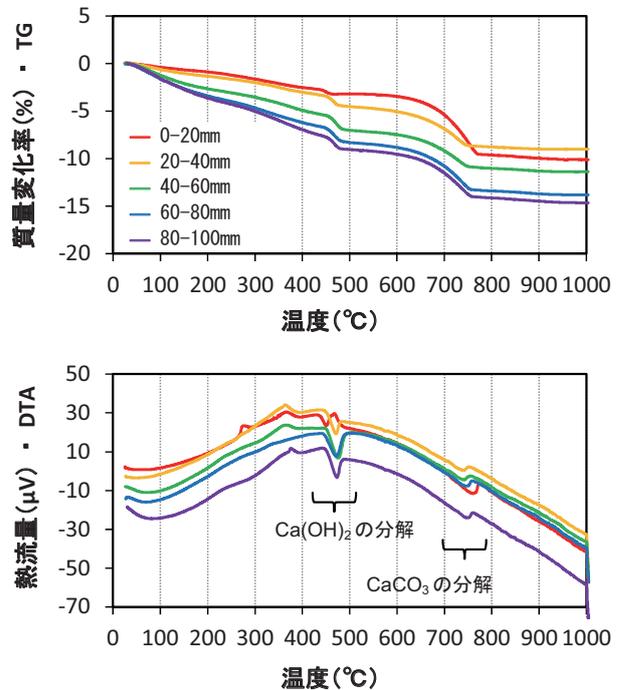


図-5 TG-DTAによる分析結果(加熱条件700℃)

4.2.2 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-6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に結晶はほぼ見当たらない。一方、深さ25mmや5mm位置では、マトリックスに結晶性の物質(特に炭酸カルシウムと思われる結晶)が多く観察された。深さ5mm位置では、大部分を結晶性の物質が埋めている。

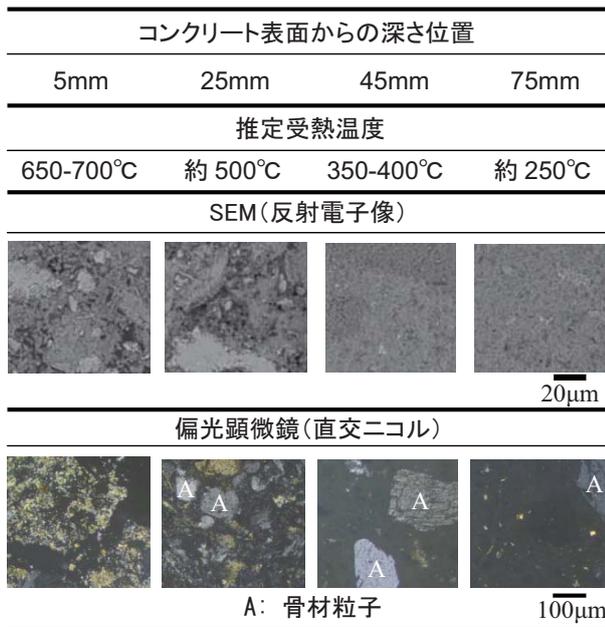


図-6 SEMおよび偏光顕微鏡による観察結果
(加熱条件700°C)

4.3 コンクリートの中酸化深さの測定結果

コンクリートの中酸化深さの測定結果を図-7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酸化深さが大きくなることが報告されており^{1),11)}、500°C、700°Cが相対的に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-7に示すように、表層の中酸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。

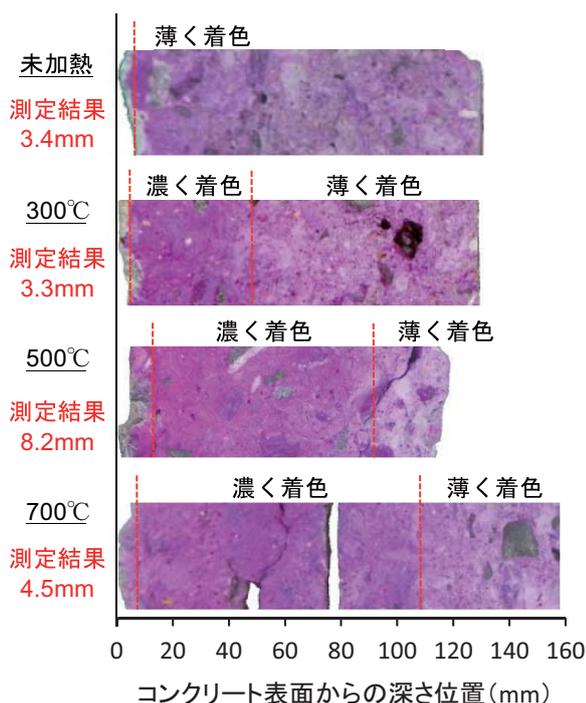


図-7 コンクリートの中酸化深さの測定結果

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-8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°Cおよび700°Cでは、深さ約150mmにかけて下に凸な弧を描き、乾燥が急激に進行している。また、加熱条件700°Cでは、深さ約50mmまで、ほぼ絶乾状態であった。

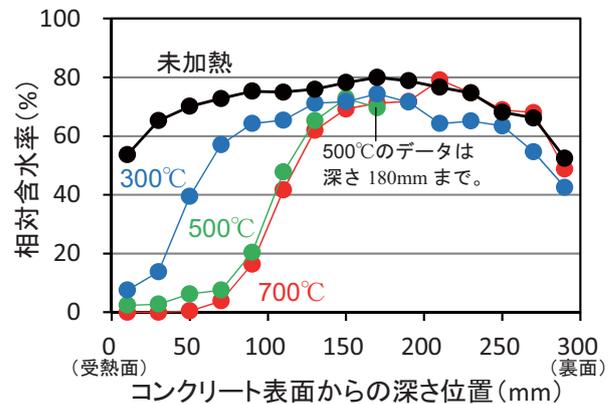


図-8 コンクリートの相対含水率の測定結果

5. 考察

5.1 セメント水和物の化学的変化について

コンクリート表面から深さ方向への温度勾配 (図-3) に伴う化学的変化について、加熱条件700°Cの試験体を分析した結果から、以下の知見が得られた。

0~20mmは550~700°Cの熱を受ける温度域であり、水和物の化学的変化が最も顕著であった。XRDによる分析結果 (図-4) から、 β - C_2S (600°C以上で生成^{5),6)}が検出された。また、 $Ca(OH)_2$ および $CaCO_3$ が同定された。TG-DTAの結果 (図-5) から、0-20mmの $Ca(OH)_2$ および $CaCO_3$ の分解温度は、他の深さでの測定結果に比べて $Ca(OH)_2$ では低く、 $CaCO_3$ では高くなっている。これは、既往の文献⁵⁾で、コンクリートの冷却過程で生成する $Ca(OH)_2$ 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との報告と整合している。

SEMおよび偏光顕微鏡の観察結果 (図-6) から、表層の5mm (受熱650~700°C) や25mm部 (受熱約500°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。炭酸化による $CaCO_3$ の生成、C-S-Hの分解による β - C_2S の生成などに起因するものと考えられる。一方で、受熱400°C付近までのマトリックス中の大部分は、非晶質のC-S-Hゲルで占められ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

図-3、7、8のデータを合成し、図-9に示す。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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解や水分の逸散によると報告されている^{1),11)}。これに対し、図-9から、加熱条件700℃では約50mmまでが絶乾状態となるが、中性化深さ(4.5mm)とは整合しない。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 CaCO_3 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。

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-9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(相対含水率が40%の位置を図中に青色の破線で示す)。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。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、筆者らは、本現象に関する検討を継続している^{12),13)}が、現象の再現性を含め、さらに信頼性のあるデータを蓄積する必要がある。また、図-9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℃(水の沸点)となる位置とおおよそ重なることが明らかである(図中に赤色の破線で示す)。

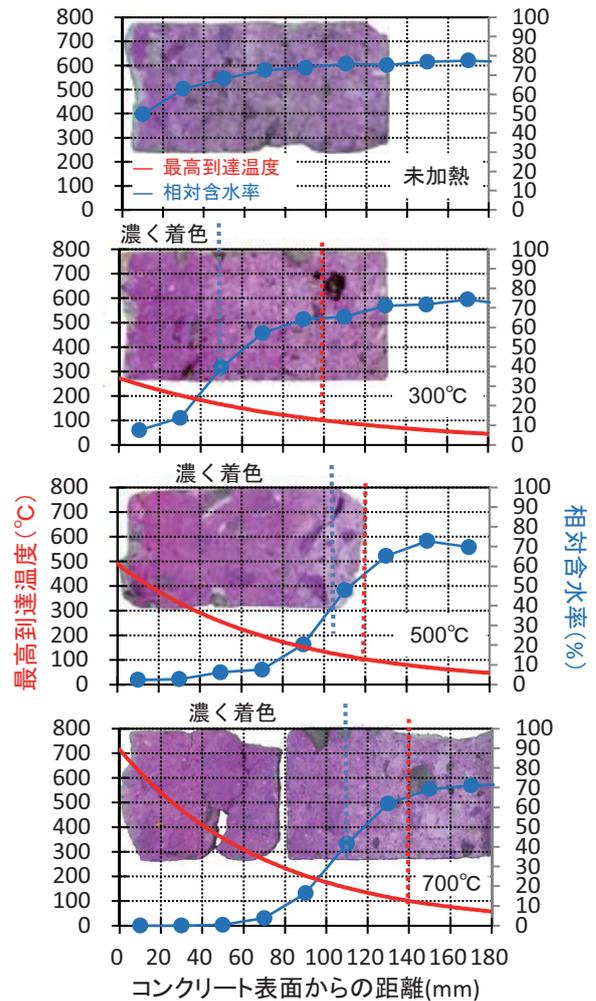


図-9 中性化深さ測定時の発色と含水率の関係

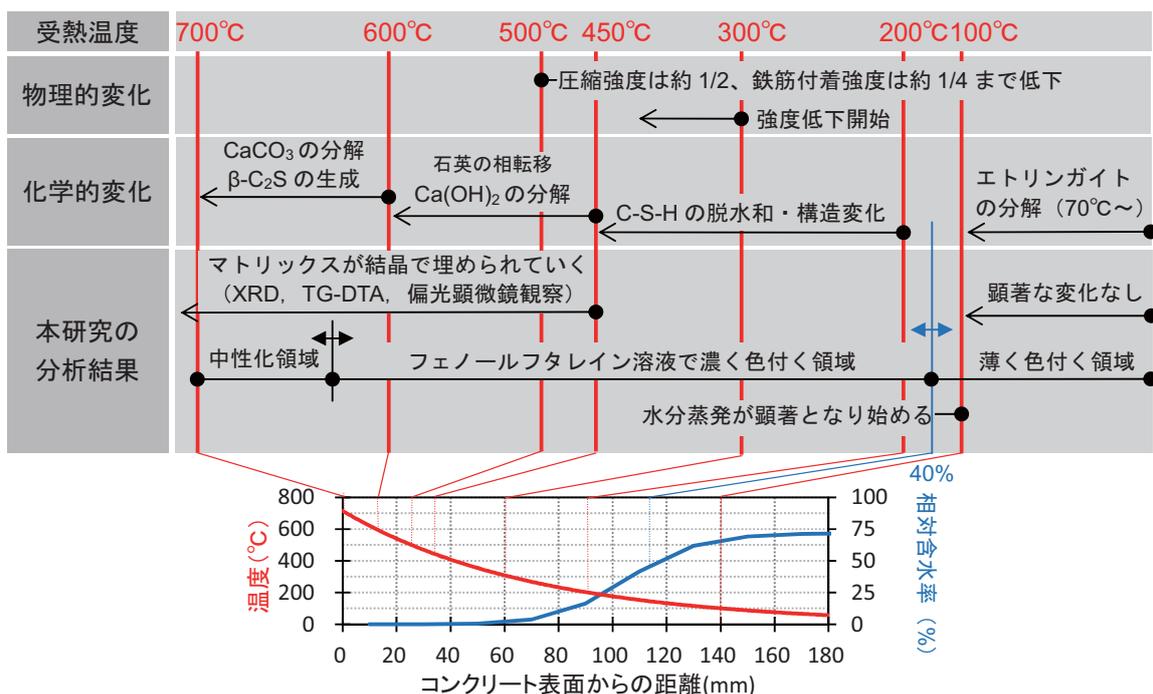


図-10 コンクリートの深さ方向への化学的变化の特徴の整理(加熱条件700℃の試験体を例として)

5.3 コンクリートの化学的変化の整理

本実験結果を図-10に整理する。

受熱したコンクリートでは、コンクリート表面から深さ方向へ、温度勾配と水分の分布が生じる。

圧縮強度が大きく低下する500℃以上の受熱温度領域について、450～600℃では、Ca(OH)₂が分解し、600～700℃では、CaCO₃の分解や、C-S-Hの分解などに伴うβ-C₂Sの生成が起こる。化学的変化に伴い、セメントペーストマトリックスには結晶性の物質が多く生成する。

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。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ができる。

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。フェノールフタレイン溶液で火害の影響範囲を簡便に捉えられる可能性があるが、今後、信頼性のあるデータを蓄積する必要がある。

6. 今後の課題

本研究で得られた結論は、限定的な条件下の実験結果である。今後は、火災による熱の影響を受けたコンクリートの化学的変化について、気体濃度（酸素、二酸化炭素、一酸化炭素濃度など）の影響、消火活動（放水）や火災後の降雨などによる水分供給（再水和）の影響、火災後の経過時間の影響や、火害が各種耐久性に及ぼす影響について検討を重ね、データを蓄積する必要がある。

また、筆者らは、火災によるコンクリートの受熱温度を推定する手法の改良に取り組んでおり^{14),15)}、有用な情報を提供したいと考えている。

最後に、本研究成果の一部は、2015～2016年に活動した日本コンクリート工学会「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（JCI-TC154A）」の報告書¹⁶⁾においても紹介している。今後も研究を継続し、学協会の活動や、社会に貢献したいと考えている。

【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）の援助を受けて作製された試験体を用いて行った。また、日本建築総合試験所 耐震耐久性調査室の春畑仁一主査には、本研究を実施するにあたり、火害調査の観点から貴重なご意見を頂戴した。ここに記して感謝の意を表する。

【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
- 2) 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
- 3) 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
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 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
- 9) B.Georgali, P.E.Tsakiridis: Microstructure of fire-damaged concrete. A case study, *Cem.Concr.Compos.*, Vol.27, pp.255-259, 2005
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 木野瀬透, 吉田夏樹, 新大軌, 八代大生: 火害を受けたコンクリートにおけるフェノールフタレイン溶液を利用した簡易調査手法の検討 その1. コンクリートの含水状態と呈色反応の関係, *日本建築学会大会学術講演梗概集*, pp.235-236, 2018
- 13) 八代大生, 新大軌, 木野瀬透, 吉田夏樹: 火害を受けたコンクリートにおけるフェノールフタレイン溶液を利用した簡易調査手法の検討 その2. セメント水和物の化学的変化と呈色反応の関係, *日本建築学会大会学術講演梗概集*, pp.237-238, 2018
- 14) 奥村勇馬, 吉田夏樹, 新大軌: 火害調査におけるポリカル

ボン酸系化学混和剤を使用したコンクリートの受熱温度推定手法の検討 その1.セメントペースト試験体を用いた実験, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.231-232, 2018

- 15) 吉田夏樹, 奥村勇馬, 新大軌: 火害調査におけるポリカルボン酸系化学混和剤を使用したコンクリートの受熱温度推定手法の検討 その2.コンクリート試験体を用いた実験, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.233-234, 2018
- 16) 日本コンクリート工学会: 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報告書, 2017

【執筆者】



*1 吉田 夏樹
(YOSHIDA Natsuki)



*2 新 大軌
(ATARASHI Daiki)



*3 木野瀬 透
(KINOSE Toru)



*4 奥村 勇馬
(OKUMURA Yuma)