論文 加熱によるセメント硬化体の化学的変化

新 大軌*1・吉田 夏樹*2・俵 あかり*3・高橋 周*4

要旨:本研究では3種類のセメントを用いて 200℃ から 1000℃ まで加熱温度を変化させ,硬化体の化学的変化について検討した。その結果,普通ポルトランドセメントの場合,加熱温度 200℃ でカルシウムアルミネート系水和物が分解し,400℃ から 600℃ では CH 量が著しく減少し同時に C-S-H の構造に変化が見られた。 その際に結晶性の物質はほぼ消失し CH や C-S-H の分解生成物は非晶質であると考えられた。また,800, 1000℃ においては CaO, β-C₂S, C₄AF の生成を確認した。低熱ポルトランドセメントの場合は普通ポルトラ ンドセメントと同様の傾向が確認されたが,高炉セメントでは 1000℃ でイーリマイトの生成が確認された。 **キーワード:**火害,受熱温度,セメント種類,質量変化,化学的変化,セメント水和物

1. はじめに

コンクリートはセメント,水,骨材から構成され,そ の耐久性はセメントペースト部分の物性に大きく左右さ れる材料である。

コンクリートの劣化の一つに火災による劣化現象がある¹⁾。日本建築学会から,2015年、「建物の火害診断および補修・補強方法指針・同解説²⁾」が発行された。また、日本コンクリート工学会では、同年、「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(委員長:兼松 学東京理科大学教授)」が発足され、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。また、火害を受けたコンクリートの調査方法は、文献1 や2に幾つか紹介されているものの、劣化は火災によってもたらされるという災害的要素が大きいため、研究および調査事例が報告されるケースは少ないのが現状である。

コンクリートが火災などによる熱を受ける(受熱する) とまず水和物で構成されるセメントペースト部分でよ り低温から細孔中の水分の移動,水和物の分解,クラッ クなどが生じ,高温になると骨材にも相変化,セメント マトリックスとの反応などの変化が生じ,コンクリート 全体の物性の変化が生じるものと考えられる。

セメント化学の分野では強熱減量や示差熱分析など 高温におけるセメント水和物の分解を用いてセメント の水和物の定量など化学的分析が以前より行われてい る。しかし、コンクリートが火害を受けた際に水和物が どのように分解を生じるのかについてはモルタルやコ ンクリートを試験体としてその高温の影響について議 論した例は多いが、セメント硬化体を用いて行った検討 は少ない。このようなモルタル、コンクリートを用いて 検討を行った場合は試験体中の骨材,乾燥状態,サイズ, 加熱試験後の試料の保管状況・期間などによる影響を大 きく受けるものと想定され,コンクリートの火害のメカ ニズムを解明するためにはこれらの要因を排したセメ ント硬化体自体の高温による化学的変化を議論する必 要があると考えられる。また,セメント水和物の分解が 硬化体の空隙構造にどのような影響を与えるのか,空隙 構造の変化が火害を受けたコンクリートの強度・耐久性 にどのような影響を与えるかの観点から検討すること も今後必要になろう。一方で,セメント種類によりセメ ント硬化体中の水和生成物の相組成は大きく異なり,そ の分解挙動も大きく異なるものと考えられることから, 高温環境下におけるセメント硬化体中の水和物の分解 挙動および硬化体の空隙構造の変化について,整理を加 えることは極めて重要である。

本研究では、普通ポルトランドセメント、低熱ポル トランドセメント、高炉セメントの3種類のセメント を用いて、セメント硬化体自体の高温による化学的変 化について、質量変化およびX線回折を用いた結晶相 の変化の観点から検討を行った。

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),低熱ポルトランドセメント(LHC)を用いた。

また,高炉セメントを模擬して,普通ポルトランド セメントに高炉水砕スラグ(BFS)を40%置換した混合 セメント(BB)を作製し,同様に本実験で使用した。各 粉体の化学組成,Bogue 式により算出した鉱物組成, 物理的性質を表-1および表-2に示す。

*1 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)

- *2 (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)
- *3 (一財) 日本建築総合試験所
- *4 元島根大学 総合理工学部 物質科学科

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	21.56	4.68	2.98	65.63	1.30	1.90	0.33	0.39
LHC	26.80	2.53	3.02	63.43	0.53	2.29	0.17	0.31
BFS	33.76	14.76	0.37	42.61	6.15	0.03	0.21	0.29

表-1 セメントおよび高炉スラグ微粉末の化学組成 (mass%)

表-2 セメントおよび高炉スラグ微粉末の物理的性質及び鉱物組成 (mass%)

	Density(g/cm ³)	Blaine(cm ² /g)	C ₃ S	C_2S	C ₃ A	C4AF
OPC	3.16	3310	62	15	7	9
LHC	3.24	4150	27	57	2	9
BFS	2.92	4260	_	_	_	_



図-1 硬化体加熱の温度プログラム

水セメント比(W/C)もしくは水結合材比(W/B)はいず れも0.4とし、スパチュラを用い10分間練り混ぜを行 い、スチロール瓶を用いて20℃の恒温環境下で封緘養 生した。養生日数は28日とした。

2.2 加熱に伴うセメント硬化体質量および色調の変化

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。この粉砕した硬化体を アルミナるつぼに移し,受熱温度200,400,600,800, 1000℃を想定し,各温度までマッフル炉を用いて図-1に示す温度プログラムで加熱し,各々の試料の質量を 測定し,加熱前の20℃からの質量変化を算出した。な お事前の予備実験において,0.5~1cmまで粗粉砕した 試料では4時間加熱することで試料内部まで分解が進 行しており,結晶相,質量にこれ以上変化が起こらな いことを確認している。また,硬化体表面の色調の変 化についても観察を行った。

2.3 加熱に伴うセメント硬化体の化学的変化

2.2 と同様に調整し加熱した硬化体についてただち



図-2 加熱に伴う各種セメント硬化体(養生 28 日)の 質量変化

に粉砕して、X線回折装置(Rigaku, Mini-Flex II;管球 Cu,管電圧15kV,電流30mA)を用いてXRD測定を行 い,加熱後の試料について結晶相を同定した。また, 火害による水和生成物の分解および変化についても検 討を加えた。なお,本研究では試験体による誤差が大 きいため,内部標準法による定量分析は行わず,定性 的な評価とした。

3. 実験結果および考察

3.1 加熱に伴う硬化体の質量変化

図-2 に加熱に伴う OPC, LHC, BB の各種セメン ト硬化体(養生 28 日)の質量変化を示す。なお,本研究 では硬化体は水セメント比(あるいは水結合剤比)を 0.4 としているので,本図では 20℃ における加熱前の 硬化体の質量を 140 として規格化した。このため,硬



図-3 加熱による OPC 硬化体の XRD パターンの変化 (下図:8 度から 14 度までの拡大図)

(β-C₂S:▲ C₄AF:○ CH:◆ C-S-H:■
カルシウムアルミネート系水和物:☆ CaO:□)

化体中の自由水,結合水が分解すると100に近づくことになる。

いずれのセメント種においても 20℃ から 200℃ ま ででの加熱で硬化体の質量は大きく減少しており,こ れは硬化体中に存在する未水和水の蒸発およびカルシ ウムアルミネート系水和物(エトリンガイト(AFt)もし くはモノサルフェート(AFm))の分解,脱水によるもの であると考えられる。

また,400℃から600℃での加熱で硬化体の質量は OPCでは大きく低下しているが,LHCやBBではOPC と比較して質量減少が小さくなっている。これは表-2 に示すようにLHCやBBはOPCと比較してセメント 鉱物であるC₃Sの含有量が低いため,同じ養生日数に おける硬化体中に生成したCa(OH)2量(CH量)がOPC と比較して少なく,CHの分解に伴う脱水量が少ない ことに由来するものと考えられる。

なお 1000℃ において, OPC では 100 を下回ってい





るが、これは実験誤差や石こうからの脱水のよる影響 と思われる。

3.2 加熱による OPC 硬化体の水和物の分解, 生成物の 変化および色調の変化

図-3に加熱前および加熱後のOPC硬化体のX線回 折図形を示す。

20°C の 28 日養生終了後においては, CH, AFm や AFt などのカルシウムアルミネート系水和物, C-S-H およびβ-C₂Sの未水和分が確認された。なお,本研究 では硬化体の水和停止・乾燥処理を行わなかったので, AFm12 水和物, 14 水和物, 16 水和物などと AFt が混 在しており,これらを明確に分離して評価することが 難しいため,これらを合わせてカルシウムアルミネー ト系水和物とした。

加熱温度が 200℃ では AFm や AFt に由来するカル シウムアルミネート系水和物のピーク強度が加熱前の 試料と比較して低下した。これは,加熱によりカルシ ウムアルミネート系水和物が分解し,非晶質性の物質 になったためであると考えられる。

さらに600℃においてCHのピークが著しく減少し, C-S-Hのピークにも変化が見られた。その際にXRDパ ターンは結晶性のものはほぼ消失し,明瞭なピークが 観察できない結果となっている。これはCHやC-S-H の分解,変化によって生成した化合物が非晶質である ことを示しており,M. Castellote ら³⁰も報告しているよ うな結晶性の低い CH などの化合物が生成している可 能性もあり,今後詳細な検討を進める。

800, 1000°C においては CaO の存在と, β -C₂S, C₄AF の生成が確認された。 β -C₂S は水和物の分解により生 成した CaO と C-S-H から分解した SiO₂ の一部が反応 して生成したものと考えられる。C₄AF についても同 様に, 脱水反応により生成した CaO が 200°C で非晶質 化した C₃A, C₄AF 系の水和物と反応して生成したもの と推察することができる。

写真-1 に硬化体の色調の変化を示した。加熱前 (20℃)では黒色の強い灰色であったものが,600℃ で は白色が強くなり,1000℃では茶色がかかった色に変 化した。一般的にセメント鉱物である C4AF は単相で 合成したとき茶褐色であることが知られている。この ため硬化体を 1000℃ で加熱したときの色の変化は C4AF が再合成したことが関連しているものと考えら れる。

M. Castellote 6^{3} や B.Georgali 6^{4} は 600° C 以上 の火害を受けた場合,分解した CaO が水分や空気中の CO₂ と反応して CH や CaCO₃ を生成することを指摘し ているが,本研究ではXRDによって CaO が確認され, CH や CaCO₃の生成は確認できなかった。

CH が生成しなかった理由としては、本研究で行っ た試験体のサイズがモルタルやコンクリートと比較し て小さいために試験体中に存在している気化した水分 が容易に逸散したため、冷却過程において分解生成し た CaO と凝縮した水分がほとんど再反応しなかった ことが考えられる。

また、CaCO3が生成しなかった理由としては加熱後 の試験体の保管時間・状況が影響している可能性があ る。すなわち、本研究では加熱後ただちに粉砕し分析 を行ったため CO2 との反応が生じていないものと推定 される。これは実際の火害を受けたコンクリートの再 水和による強度回復について重要な意味を持つと考え られる。すなわち火害を受けて時間の経過したコンク リートでは CaO の多くが CaCO3 に炭酸化してしまい、 セメント硬化体部分の再水和が見込めないことから, 火害を受けたコンクリートの強度は回復しないことに なる。一方で、火災時に放水を受けた場合はマトリッ クス中に CaO が存在しており, 火災中に放水を受ける ことによって直ちに再水和がおこり、コンクリートの 強度が回復する可能性がある⁵。しかしながら CaO は 膨張材の主成分として使用されることもある材料であ り、再水和が強度回復でなく、DEFと同じように硬化 体の破壊につながる可能性も否定できず、これについ ては今後検討の余地がある。また,800℃や1000℃の



図-4 加熱による LHC 硬化体の XRD パターンの変 化 (下図;8度から14度までの拡大図) (β-C₂S:▲ C₄AF:○ CH:◆ C-S-H:■ カルシウムアルミネート系水和物:☆ CaO:□)

比較的高い受熱温度である火害を受けたコンクリート では硬化体中にβ-C₂S や C₄AF などの水和活性のある セメント鉱物が生成しており,放水によってこれらの セメント鉱物が再水和し,強度の回復がおこる可能性 があると考えられる。なお,セメント水和物の分解お よびセメント鉱物の再合成によって硬化体の空隙構造 がどのように変化するか再水和によってどの程度変化 するかについても検討を行う必要があるが,これは今 後の課題とする。

3.3 加熱による LHC 硬化体の水和物の分解および生成 物の変化

図-4に加熱前および加熱後のLHC硬化体のX線回 折図形を示す。

LHCを用いた硬化体について,20°Cの28日養生終 了後においては,CH,C-S-H,β-C₂Sの未水和分およ びカルシウムアルミネート系水和物が確認された。加 熱による水和物の分解挙動や硬化体の加熱による色調 の変化はOPCの場合とほぼ同様な結果が確認された。



図-5 加熱による高炉セメント (BB) 硬化体の XRD パターンの変化 (下図;8度から14度までの拡大図) (β -C₂S: ▲ C₄AF: ○ CH: ◆C-S-H: ■ カルシウムアルミネート系水和物: ☆ CaO: □ Ye'elimite (Hauyne): ∇)

3.4 加熱による高炉セメント硬化体(BB)の水和物の分 解および生成物の変化

図-5 に加熱前および加熱後の BB 硬化体の X 線回 折図形を示す。

20°C から 600°C までは加熱による XRD パターンの 変化は OPC, LHC の場合と大きな差はなく,同様の分 解反応が進行していると考えられる。

一方、800°C、1000°C では OPC、LHC の場合は CaO の強度が増加したが、BB の場合強度はほとんど変化 しなかった。また、1000°C ではイーリマイト(Ye'elimite, C3A3・CaSO4, Hauyne とも呼ばれる)の生成が BB の場 合は確認された。これは OPC、LHC とは大きく異なる 傾向である。なお硬化体の加熱による色調の変化は OPC、LHC の場合と同様に 600°C では自色が強くなり、 1000°C では茶色がかかった色への変化が確認された。 Ye'elimite が生成した理由については、CaO、非晶質化 した C3A、C4AF 系の水和物と高炉スラグ中の Al2O3 成分が反応したと推察されるが,詳細なメカニズムに ついては今後検討が必要である。

4. まとめ

本研究では、普通ボルトランドセメント、低熱ボル トランドセメント、高炉セメントの3種類のセメント を用いて、200°Cから1000°Cまで加熱温度を変化させ、 セメント硬化体自体の高温による化学的変化につい て、質量変化およびX線回折を用いた結晶相の変化の 観点から検討を行った。その結果以下の結論を得た。 (1) いずれのセメント種においても 20°C から 200°C まででの加熱で硬化体の質量は大きく減少し、未水和 水の蒸発およびカルシウムアルミネート系水和物(エ トリンガイト(AFt)もしくはモノサルフェート(AFm)) の分解、脱水によるものであると考えられる。400°C から 600°C での加熱で硬化体の質量は OPC では大き く低下したが、LHC や BB では OPC と比較して質量 減少が小さく、これは硬化体中に生成した Ca(OH)2量 の違いに由来するものと考えられる。

(2) 普通ポルトランドセメント(OPC)硬化体の場合,加熱温度が200°Cではカルシウムアルミネート系水和物が分解し非晶質性の物質になった。加熱温度400°Cから600°CではC-S-Hの構造に変化が見られ、それと同時にCa(OH)2も著しく減少した。その際にXRDパターンには結晶性のものはすべて消失し、Ca(OH)2やC-S-Hの分解によって生成した化合物は非晶質であると考えられた。800,1000°CにおいてはCaOの存在と、β-C2S、C4AFの生成が確認された。C4AFの生成に伴い硬化体の色調は茶色がかかった色に変化した。
(3) 低熱ポルトランドセメント(LHC)硬化体の場合、

20°Cの28日養生終了後においては、CH、C-S-H、β -C2Sの未水和分およびカルシウムアルミネート系水 和物が確認された。加熱による水和物の分解挙動や硬 化体の加熱による色調の変化は OPC の場合とほぼ同 様な結果が確認された。

(4) 高炉セメント(BB)硬化体の場合,20℃から400℃ までは加熱による XRD パターンの変化は OPC, LHC の場合と大きな差はなく,同様の分解反応が進行して いると考えられた。また,800℃,1000℃では OPC, LHC の場合は CaO の強度が増加したが,BB の場合は 強度はほとんど変化しなかった。またイーリマイト(ア ウイン)の生成が BB の場合は確認され,これは OPC, LHC とは大きく異なる傾向であった。

謝辞

本実験を行うに際して、サンプルを提供いただいた

デイ・シイ(株)の二戸信和氏に深く感謝の意を表しま す。

参考文献

 日本コンクリート工学会:コンクリート診断技 術'16 [基礎編], pp.57, 2016

 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, pp.1, 2015

3) 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

4) B.Georgali, P.E. Tsakiridis: Microstructure of fire-damaged concrete, A case study, Cement and concrete composites, Vol.27, pp.255-259, 2005

5) 栗原哲彦,松井大悟:モルタル内の Ca(OH)2 および CaCO3 含有率と加熱後の強度回復との関係,セメント・コンクリート論文集, Voi.68, pp.148-155, 2014