

# 論文 フェノールフタレイン溶液を利用したコンクリートの火害調査手法に及ぼす自然乾燥および中性化の影響

木野瀬 透\*1・吉田 夏樹\*2・新 大軌\*3・今本 啓一\*4

**要旨**：著者らは、火災によるコンクリートの含水状態の変化に着目し、水を含まないフェノールフタレイン (PP) 溶液により約 150°C以上の熱を受け、ほぼ絶乾状態となった領域を判断する手法を検討してきた。本研究では、同手法を実際の火害調査に適用することを目的として、経年による自然な乾燥や中性化が進行したコンクリート造建築物から採取したコンクリートコアの加熱実験を行った。その結果、水を含まない PP 溶液では先述の領域を、水を含む PP 溶液では約 600°C以上の熱を受け、中性化により生成した  $\text{CaCO}_3$  が熱分解し、 $\text{CaO}$  が生成した領域を判断できることが分かった。

**キーワード**：火害、高温加熱、相対含水率、電気抵抗、フェノールフタレイン、呈色反応、コンクリート

## 1. はじめに

火害を受けたコンクリート構造物の補修・補強計画を立案する際、火害による熱の影響深さを判断することが重要である。著者らは、火害を受けたコンクリートの熱の影響深さを判断する手法として、水を含まないフェノールフタレイン溶液 (以下、無水 PP 溶液) の呈色反応を利用する手法を検討してきた<sup>1,4)</sup>。

セメント硬化体が高温加熱を受けると、内部には極端な温度勾配が生じ、約 400°C以上の熱を受けた領域では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の熱分解により、 $\text{CaO}$  が生成する。このような硬化体に無水 PP 溶液を噴霧すると、岸谷らによる既往の研究<sup>2)</sup>では、熱分解による  $\text{CaO}$  の生成の有無を判別できると推察されていたが、これに反して、著者らによる検証実験<sup>3)</sup>では、約 150°C以上の受熱を境に呈色状態が変化した。セメント硬化体の含水率分布を測定すると、約 150°C以上の熱を受けた領域は、ほぼ絶乾状態になっており、当該領域ではほとんど呈色しないことが明らかとなった。また、火災後の消火活動等による吸水を想定し、高温加熱後の試験体の加熱面から吸水した場合においても、乾燥や吸水の程度次第ではほぼ絶乾状態になった領域を判断できることが分かった<sup>4)</sup>。

以上の検討結果を火害調査に応用することで、構造物中の広範囲で火災が生じた際に、熱の影響を大きく受けた範囲を選別できる。一方で、無水 PP 溶液の呈色状態は噴霧直後から経時的に変化すること<sup>3)</sup>や、呈色の濃淡の差を目視観察することから、観察者による差が生じる恐れのある定性的な判断方法である。そこで、著者らは含水状態と関連の深い「電気抵抗」に着目し、高温によるコンクリートの含水状態の変化を定量的に判断する方

法を検討した<sup>6)</sup>。両手法のこれまでの検討は、実験室において、加熱前の試験体内部の含水状態が一定の試験体を対象としてきたが、実環境を想定すると、経年による自然な乾燥や中性化の影響を受け、火災時にはコンクリートの含水状態やセメント水和物の化学的性質が変化していることが考えられる。

そこで本研究では、実環境における PP 溶液の使用手法および電気抵抗による調査手法の適用可能性を検討することを目的として、構造物から採取したコンクリートコアの加熱実験を行った。高温加熱後のコンクリートコアについて、含水状態および化学的変化に着目し、溶液中の水の有無による 2 種類の PP 溶液の呈色状態の観察および電気抵抗の測定を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 試験体

試験体は、大阪府堺市に所在する築 50 年の鉄筋コンクリート造建築物の外壁部において、屋内側から屋外側に貫通するように乾式により採取した 5 本のコンクリートコア (直径約 100mm×長さ約 170mm) とした。なお、屋内側は仕上げ材を施されておらず、屋外側は塗装仕上げであった。試験体は採取したのち、次節の加熱実験に供するまで、含水状態の変化をできるだけ小さくするため、アルミニウム箔およびラップフィルムで密封して保管した。

採取した試験体のうち 4 本について、著者らが提案する方法<sup>2)</sup>により高温で加熱した (図-1)。試験体の屋内側の端面を加熱面とし、屋内側から屋外側に向かって温度勾配が生じるように電気炉内の設定温度を 1 時間で室

\*1 (一財) 日本建築総合試験所 試験研究センター 建材部材料試験室 (正会員)

\*2 (一財) 日本建築総合試験所 試験研究センター 建材部材料試験室 室長 博士 (工学) (正会員)

\*3 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)

\*4 東京理科大学大学院 工学研究科 建築学専攻 教授 博士 (工学) (正会員)

温（約 20℃）から 500℃または 900℃まで上昇させ、同温度で 1 時間保持したのち、そのままの状態では炉内が室温となるまで放冷した。放冷後の試験体を電気炉から取り外し、含水状態が変化しないように、周囲をアルミニウム箔テープでシールした。なお、各設定温度で 2 体の試験体を加熱した。

### 2.3 PP 溶液の調製

本実験では、溶液中の水の有無による 2 種類の PP 溶液を使用した（図-2）。まず、PP 粉末試薬 1g を約 90ml のエタノール（99.5%）に溶解し、100ml のメスフラスコに移したのち、同エタノールを加えて 100ml に定容し、無水 PP 溶液を調製した。次に、PP 粉末試薬 1g を 90ml のエタノール（95%）に溶解し、100ml のメスフラスコに移したのち、約 10ml の水を加えて 100ml に定容し、水を含む PP 溶液（以下、有水 PP 溶液）を調製した。

### 2.4 試験項目

#### (1) 電気抵抗

各温度で加熱した 1 体の試験体について、含水状態と電気抵抗に相関が認められた方法<sup>9)</sup>により、屋内側表面

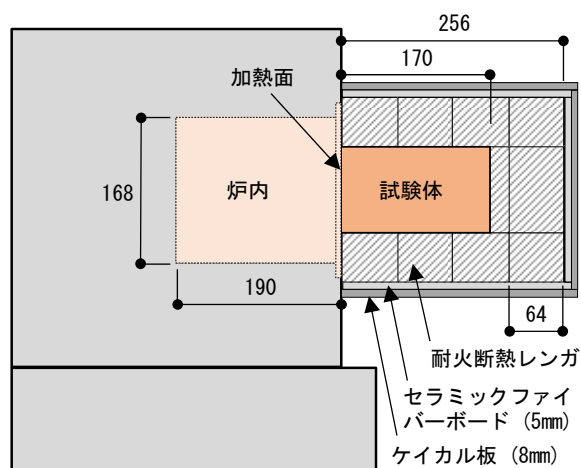


図-1 試験体の加熱方法（単位：mm）

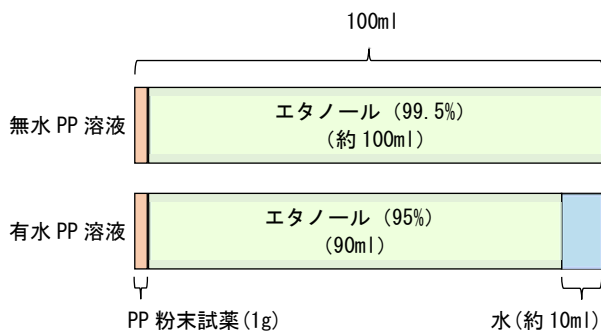


図-2 各種 PP 溶液の調製方法

から 100mm の位置まで電気抵抗の深さ方向分布を測定した。なお、非加熱の電気抵抗は、コアを採取した建築物の外壁部（屋内側）で測定した。図-3 に測定方法の概要を示す。

室温（20℃）まで放冷した試験体の屋内側表面を速硬化のエポキシ樹脂系接着剤により補強し、側面を布粘着テープで補強したのち、振動ドリルにより平行に 2 つの小孔を削孔した。なお、骨材径を考慮して小孔間距離を 40mm、削孔深さを 90mm とし、刃径 9.5mm のドリルビットを用いて削孔した。削孔した 2 つの小孔内に測定部および接続部以外に絶縁被覆を施した自作のブラシ型電極（材質：SUS304、電極径：10mm、電極長：10mm、軸径：5mm、軸長：110mm）を挿入した。挿入した電極とインピーダンス測定器（LCR メータ）をワニ口クリップで接続し、電極間の電気抵抗を屋内側のコンクリート表面から 100mm の位置まで 10mm 間隔で測定した。また、印加電圧は 1V、周波数は 100Hz とした。

#### (2) 相対含水率

非加熱および各温度で加熱した各 1 体の試験体を長さ方向に割裂したのち、一方の割裂片について、屋内側表面から約 20mm 毎に乾式で切断し、得られた試料片の切断後の質量、絶乾質量および表乾質量を測定し、式(1)により、相対含水率を求めた。なお、表乾質量は水中浸せきにより質量が恒量となるまで吸水させて測定した。

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

#### (3) 無水 PP 溶液の呈色状態

長さ方向に割裂した試験体の残りの一方の割裂面に対して、無水 PP 溶液を全面に少量ふりかかる程度に噴霧し、噴霧直後における呈色状態を観察した。なお、観察は、温度約 20℃、相対湿度約 20%の室内で行った。

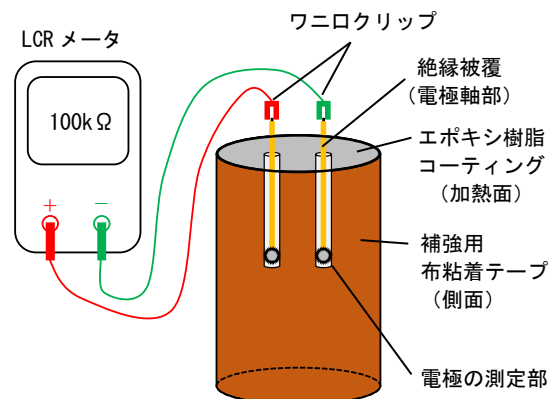


図-3 電気抵抗の測定方法

#### (4) 有水 PP 溶液の呈色状態

無水 PP 溶液の呈色状態を観察したのち、同割裂面に対して、有水 PP 溶液を噴霧し、呈色状態を観察した。なお、観察は温度約 20°C、相対湿度約 20%の室内で、噴霧直後と噴霧から 1 時間後の 2 回行った。

#### (5) セメントの構成化合物の分析

有水 PP 溶液の呈色状態を観察した各試験体について、PP 溶液を噴霧した割裂面をはつたのち、屋内側表面から約 60mm まで約 10mm 毎に切断した。各切断片を乳鉢に入れて粉碎し、目開き 150 $\mu$ m の網ふるいを用いて可能な限り骨材成分を取り除いた。採取した微粉をさらに乳鉢で微粉碎し、粉末 X 線回折によりセメントの構成化合物を分析した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 相対含水率

非加熱および各温度で加熱した試験体の相対含水率の測定結果を図-4 に示す。

非加熱の試験体の相対含水率について、屋内側表面から約 60mm までの部分および約 130mm 以降（屋外側表面から約 40mm まで）の部分では、経年による自然な乾燥により相対含水率が低下していた。屋内側表面から約 60~130mm の部分では、約 40%で概ね一定となり、含水状態が安定していることが分かった。

500°Cで加熱した試験体では、表面から約 80mm までの部分で、非加熱と比較して相対含水率が大きく低下していた。また、900°Cで加熱した試験体では、相対含水率が全体的に 20%以下のほぼ絶乾状態であり、高温加熱により乾燥が進行していた。

#### 3.2 電気抵抗

非加熱および 500°Cで加熱した試験体の電気抵抗の測定結果を図-5 に示す。なお、900°Cで加熱した試験体では、振動ドリルによる削孔で孔部が大きく崩れ、電気抵抗を測定できなかった。

非加熱の試験体の電気抵抗について、屋内側表面から約 50mm までの部分では、表面から深くなるに伴い、電気抵抗が小さくなった。また、表面から約 50mm 以降の部分の電気抵抗は、約 40~50k $\Omega$  で安定していた。

500°Cで加熱した試験体について、屋内側表面から 30mm までの部分では、今回使用した LCR メータの測定上限 (200M $\Omega$ ) を超えたため、参考として 200M $\Omega$  としプロットした (図中では、塗りつぶし無しの黄色口で示す)。500°Cで加熱した試験体の電気抵抗は、コンクリート表面から約 70mm までの部分において、非加熱と比較して電気抵抗が大きく、高温加熱により乾燥した領域を判断できたと考えられる。

#### 3.3 粉末 X 線回折

各試験体の XRD による分析結果(回折角:17~42°(2 $\theta$ )) を図-6 に示す。図中には、検出された主要なセメントの構成化合物である Ca(OH)<sub>2</sub> (Portlandite)、CaCO<sub>3</sub> (Calcite, Vaterite) および CaO (Lime) のピークを示す。

非加熱と 500°Cで加熱した試験体では、表面から 40mm までの部分において、Ca(OH)<sub>2</sub> および CaO は検出されず、CaCO<sub>3</sub> が認められた。また、表面から 40mm 以降の部分では、Ca(OH)<sub>2</sub> のピークが認められ、経年による中性化が進行していないことが分かった。

900°Cで加熱した試験体では、加熱面から 10mm までの部分において、CaCO<sub>3</sub> のピークが減少し、CaO のピークが認められた。この部分では、中性化により生成した CaCO<sub>3</sub> が熱分解したことから、約 600°C以上に受熱したものと考えられる。

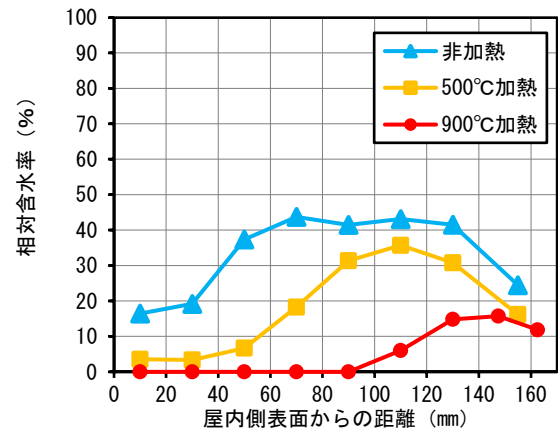


図-4 相対含水率の測定結果

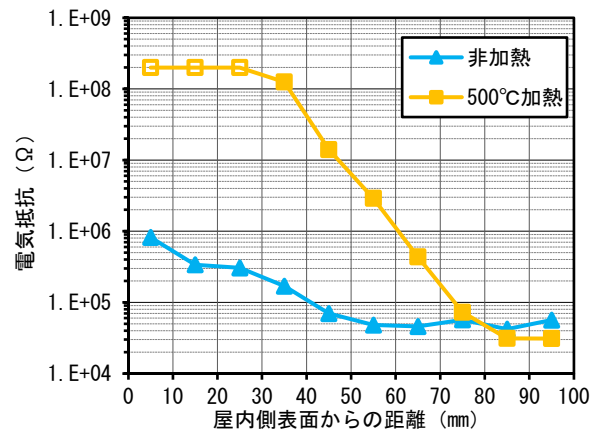


図-5 電気抵抗の測定結果

(図中の塗りつぶし無しの黄色口は参考値)

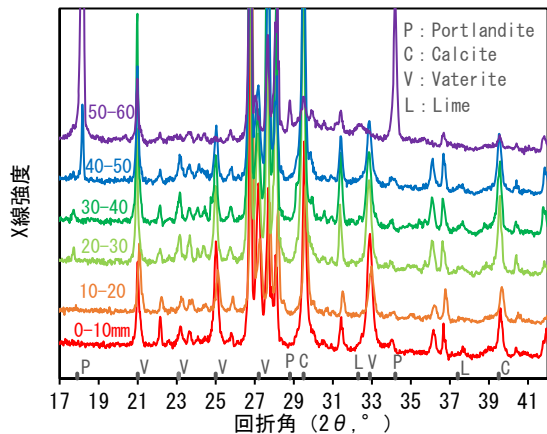
### 3.4 無水 PP 溶液の呈色状態

各試験体の割裂面に無水 PP 溶液を噴霧した直後の呈色状態を、相対含水率の測定結果に重ねて図-7に示す。

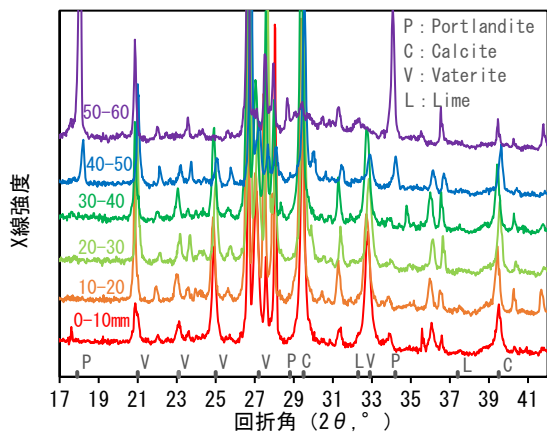
各試験体の無水 PP 溶液の呈色状態を比較すると、500°Cで加熱した試験体では、非加熱と同様の色合いを示す呈色領域が狭くなり、表面から約45~70mmの領域では、非加熱と比較して極薄く呈色した。また、900°Cで加熱した試験体では、非加熱と同様の色合いを示す呈色

領域は認められず、極薄く呈色する程度であった。非加熱と比較して呈色が極薄い領域は、相対含水率が約20%以下のほぼ絶乾状態となった領域であり、約150°C以上に受熱したものと考えられる<sup>3)</sup>。以上より、経年により自然乾燥したコンクリートにおいても、無水 PP 溶液により約150°C以上の受熱領域を判断できた。

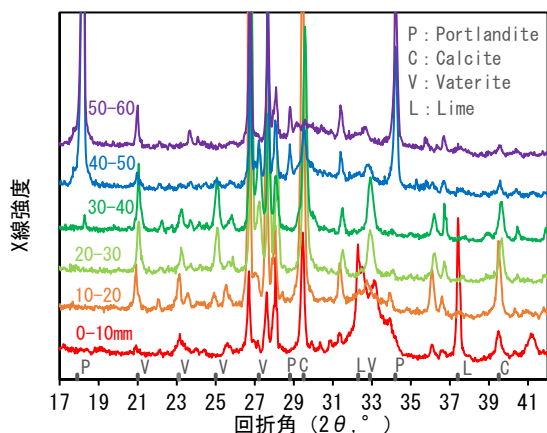
また、500°Cで加熱した試験体について、呈色の濃淡の境界は約70mmの位置であり、図-4において電気抵抗が非加熱と比較して大きくなる位置と概ね一致する。このことから、既報<sup>6)</sup>と同様に、経年による自然な乾燥が生じたコンクリートにおいても、電気抵抗を測定することにより、熱の影響深さを判断できたと考えられる。



(a) 非加熱

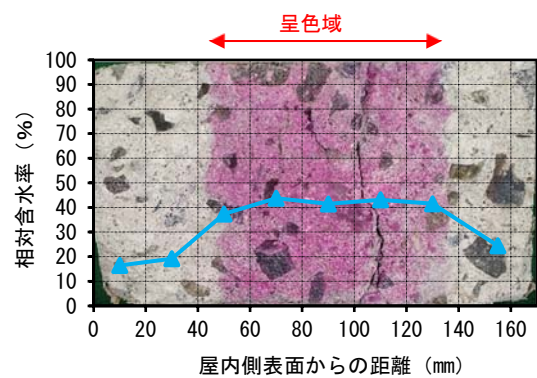


(b) 500°C加熱

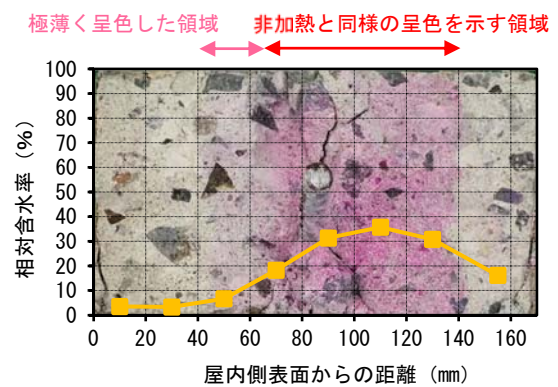


(c) 900°C加熱

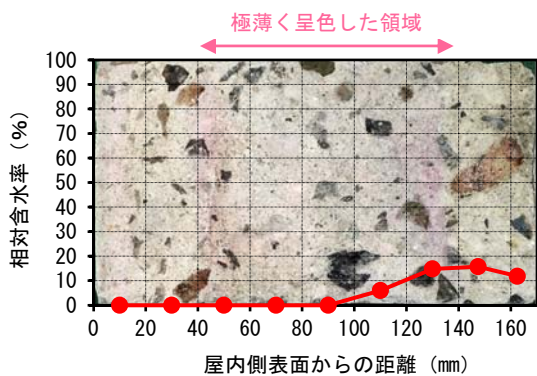
図-6 XRDによる成分分析結果



(a) 非加熱



(b) 500°C加熱



(c) 900°C加熱

図-7 無水 PP 溶液の呈色状態と相対含水率分布

### 3.5 有水 PP 溶液の呈色状態

各試験体の割裂面に有水 PP 溶液を噴霧した直後の呈色状態を、相対含水率の測定結果に重ねて図-8 に示す。

いずれの試験体においても、加熱面から約 40~140mm の位置で濃く呈色した。非呈色部は中性化領域であり、有水 PP 溶液では加熱の有無や温度によらず中性化領域を判断できることを確認した。なお、図-7 と比較すると、非加熱の試験体では、PP 溶液の種類によらず同位置で呈色していた。つまり、本実験においては、無水 PP 溶液を噴霧した直後の呈色状態も同様に中性化深さを評価していると考えられる。

また、900°Cで加熱した試験体において、有水 PP 溶液を噴霧した1時間後の呈色状態を観察すると、CaCO<sub>3</sub>の熱分解により CaO が生成した領域の呈色が濃くなった(図-9)。これは、有水 PP 溶液中の水分や空気中の水分と CaO が経時的に反応し、pH が高くなったことによると考えられる。また、噴霧1時間後以降では、呈色状態に変化は認められなかった。火害調査において、有水 PP 溶液を噴霧して呈色が安定した時期に観察することで、約 600°C以上の熱を受けた領域を判断できると考えられる。

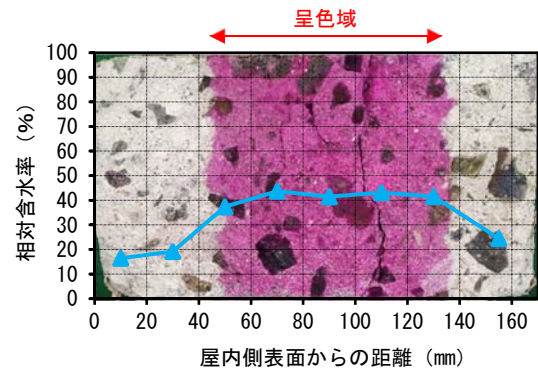
### 4 火害調査における PP 溶液の利用方法の整理

本実験結果から、火害調査における2種類のPP溶液の利用方法を表-1に整理する。なお、これらの手法を火害調査に利用する場合、火害を受けていない健全部と比較する必要がある。

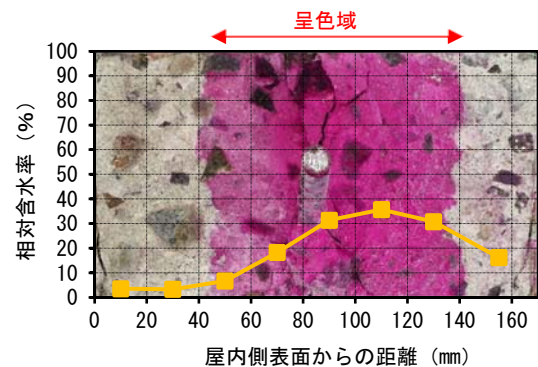
無水 PP 溶液を火害部のコンクリートに噴霧した直後、健全部と同様の呈色を示す領域が狭くなった場合、表層の極薄い呈色域は約 150°C以上の熱を受け、ほぼ絶乾状態になった領域と判断できる。ただし、経年による中性化が、熱の影響によりほぼ絶乾状態になった領域を超えて進行していた場合、極薄い呈色部は認められず、この方法は適用できない。なお、この場合には、中性化深さに浅に約 150°C以上の受熱の境界があると判断できる。

有水 PP 溶液を火害部のコンクリートに噴霧し、呈色が安定した時期において、健全部の中性化深さに浅の表層部に呈色が認められた場合、その呈色部は約 600°C以上の熱を受けた領域と判断できる。しかしながら、この方法は、中性化により生成した CaCO<sub>3</sub>の熱分解を判断しているため、経年による中性化の進行が小さい場合には適用できない恐れがある。この際には、無水 PP 溶液により判断された約 150°C以上の受熱領域を対象として、過マンガン酸カリウム法<sup>8)</sup>、TOC法<sup>9)</sup>、UVスペクトル法<sup>10)</sup>等の化学分析による方法を併用して、詳しく受熱温度を推定することが望ましいと考える。

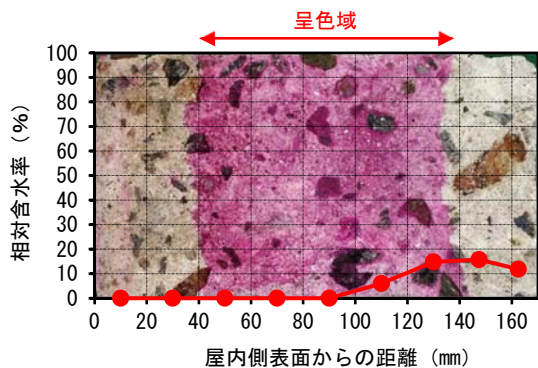
なお、上記で整理した利用方法は、限定的な条件下で



(a) 非加熱



(b) 500°C加熱



(c) 900°C加熱

図-8 有水 PP 溶液噴霧直後の呈色状態と相対含水率分布

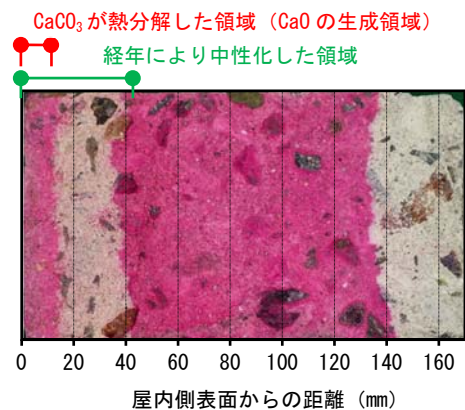


図-9 有水 PP 溶液噴霧から1時間後の呈色状態 (900°C加熱)

表一 火害調査における2種類のPP溶液の利用方法

部位	無水PP溶液 (噴霧直後)	有水PP溶液 (呈色が安定した時期)
健全部		
火害部		

得られたものである。今後は、含水状態や中性化の進行が様々なコンクリート試験体を用いて、データを蓄積する必要がある。今回の実験では、高温加熱の方法として電気炉を使用しているため、ガス加熱炉で加熱した試験体や実際の火災現場で採取したコアなどを用いた比較実験を検討している。また、無水PP溶液の呈色状態を観察する方法は、噴霧直後からの時間経過に伴い、徐々に呈色が濃くなる<sup>3)</sup>ため、誤差が生じる恐れがある定性的な判断方法である。約150℃以上の熱を受け、ほぼ絶乾状態となった領域の定量的な判断方法として、電気抵抗を用いた方法<sup>5)</sup>の実用化を検討する必要がある。

## 5. まとめ

本研究では、既存構造物から乾式で採取したコンクリートコアに対し、内部に温度勾配が生じるように高温で加熱し、含水状態および化学的性質の変化に着目した火害調査手法について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 経年による自然な乾燥や中性化が進行したコンクリートにおいて、水を含まないPP溶液を噴霧した直後の呈色状態を観察することで、約150℃以上の熱を受け、ほぼ絶乾状態に乾燥した領域を判断できることが分かった。
- (2) 水を含むPP溶液を噴霧し、呈色が安定した時期に呈色状態を観察することで、中性化領域に加え、中性化により生成したCaCO<sub>3</sub>が約600℃以上の受熱により熱分解し、CaOが生成した領域を判断できることが分かった。
- (3) 上記の2種類のPP溶液を用いた調査方法を火害調査に適用する場合、高温の影響を受けていない健全部のコンクリートと比較する必要がある。

- (4) 経年により乾燥が進行したコンクリートにおいても、電気抵抗を深さ方向に測定することで、高温加熱前後の含水状態の変化を把握することができた。

## 参考文献

- 1) 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
- 2) 吉田夏樹, 奥村勇馬, 木野瀬透, 新大軌: 高温下における二酸化炭素の作用がセメントペースト硬化体の表面から深さ方向への化学的変化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.461-466, 2020
- 3) 木野瀬透, 吉田夏樹, 奥村勇馬, 新大軌: 高温加熱を受けたセメントペーストの含水率および構成化合物とフェノールフタレイン溶液による呈色状態の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1576-1581, 2020
- 4) 木野瀬透, 吉田夏樹, 奥村勇馬, 新大軌: 高温加熱したセメントペーストの水分浸透に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.43, No.1, pp.1187-1192, 2021
- 5) 岸谷孝一, 森実: 火害を受けたコンクリート建物の受熱温度推定, セメント・コンクリート, No.302, pp.13-22, 1972
- 6) 木野瀬透, 吉田夏樹, 新大軌, 今本啓一: 高温加熱したコンクリートの含水状態と電気抵抗に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.1282-1287, 2022
- 7) 庄司慎, 盛岡実, 横関康祐, 今本啓一: 強制炭酸化したセメント硬化体の加熱に伴う変化, セメント・コンクリート論文集, Vol.70, No.1, pp.215-221, 2017
- 8) 吉田正友, 岡村義徳, 田坂茂樹: コンクリートの受熱温度推定方法の展開 コンクリート系構造物の火害診断手法に関する研究 (その2), 日本建築学会構造系論文集, 第472号, pp.177-184, 1995.6
- 9) 吉田夏樹, 奥村勇馬, 新大軌: 化学混和剤濃度に着目したコンクリートの受熱温度推定手法の改良, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.551-556, 2019
- 10) 吉田正友, 岡村義徳, 田坂茂樹: コンクリートの受熱温度推定方法の提案 コンクリート系構造物の火害診断手法に関する研究 (その1), 日本建築学会構造系論文集, 第465号, pp.155-162, 1994.11