

博士論文

高浸透性型けい酸塩系改質材を用いた火害を受けた
コンクリートの補修技術に関する研究

Development of Repair Technology for Fire-Damaged Concrete
with Highly Permeable Silicate Modifier

2025 年 3 月

北田 達也
Tatsuya KITADA

山口大学大学院創成科学研究科

目次

学位論文要旨	i
Summary of the Doctoral Dissertation.....	iii
第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 コンクリートの劣化.....	1
1.1.2 日本国内における建築と土木構造物の火災状況.....	1
1.1.3 火災後の診断および補修方法.....	4
1.2 既往研究のレビュー.....	7
1.2.1 火害を受けたコンクリートの劣化と性能回復.....	7
1.2.2 けい酸塩系表面含浸材を用いたコンクリートの改質.....	11
1.2.3 既往研究のまとめ.....	14
1.3 本研究の目的と内容.....	15
1.4 本論文の構成	16
参考文献	18
第2章 高浸透性型けい酸塩系改質材の検討.....	23
2.1 はじめに	23
2.2 水酸化ナトリウムを添加したけい酸塩系改質材の浸透性.....	23
2.2.1 実験に用いた改質材の調合.....	23
2.2.2 コンクリート供試体.....	24
2.2.3 浸透性の評価方法.....	26
2.2.4 実験結果および考察.....	27
2.3 水酸化ナトリウムを添加したけい酸塩系改質材の高浸透性メカニズム.....	34
2.3.1 実験概要	34
2.3.2 サンプルの作製.....	34
2.3.3 測定項目と方法.....	36
2.3.4 実験結果	37
2.3.5 実験結果の考察.....	46
2.4 まとめ	49
参考文献	50
第3章 加熱で劣化した小型供試体の改質材による補修実験.....	52
3.1 はじめに	52

3.2 実験概要	52
3.3 試験項目と試験方法.....	54
3.3.1 力学性能試験.....	54
3.3.2 促進中性化試験.....	54
3.3.3 凍結融解抵抗性試験.....	54
3.3.4 X線回折分析およびSEM-EDS分析.....	55
3.4 実験結果および考察.....	56
3.4.1 加熱前後および補修前後の力学性能.....	56
3.4.2 補修前後の中性化抵抗性.....	61
3.4.3 補修前後の凍結融解抵抗性.....	64
3.4.4 X線回折分析およびSEM-EDS分析結果.....	66
3.5 まとめ	74
参考文献	75
第4章 加熱で劣化した大型供試体の改質材による補修実験.....	76
4.1 はじめに	76
4.2 実験概要	76
4.2.1 大型コンクリート供試体.....	77
4.2.2 供試体の加熱・冷却方法.....	79
4.2.3 補修方法	80
4.3 加熱後の劣化状況および補修効果の検証方法.....	82
4.3.1 コア採取による測定.....	82
4.3.2 非破壊試験による強度の推定.....	83
4.3.3 供試体切断とイオンクロマト分析による補修範囲の検討.....	85
4.4 実験結果および考察.....	86
4.4.1 加熱時の供試体内部温度.....	86
4.4.2 加熱後の劣化状況.....	90
4.4.3 圧入工法による改質材の浸透性.....	97
4.4.4 コンクリートコアによる圧縮強度の測定結果.....	99
4.4.5 機械インピーダンスによる強度の推定結果.....	102
4.4.6 補修前後の塩化物イオン浸透抵抗性.....	104
4.4.7 補修前後の中性化抵抗性.....	106
4.4.8 圧入工法による改質材の浸透範囲の検討.....	109
4.5 まとめ	111
参考文献	112

第5章 改質材の火害以外への適用に関する検討.....	113
5.1 はじめに	113
5.2 実験概要	113
5.2.1 コンクリート供試体.....	113
5.2.2 改質材の適用方法.....	114
5.3 試験項目と試験方法.....	114
5.3.1 力学試験	114
5.3.2 促進中性化試験.....	114
5.3.3 凍結融解抵抗性試験.....	115
5.3.4 長さ変化試験.....	115
5.3.5 透気係数の測定.....	115
5.4 実験結果および考察.....	117
5.4.1 力学性能	117
5.4.2 中性化抵抗性.....	118
5.4.3 凍結融解抵抗性.....	119
5.4.4 長さ変化と質量変化.....	120
5.4.5 透気係数	121
5.5 まとめ	122
参考文献	123
第6章 結論および今後の課題.....	124
6.1 結論	124
6.2 今後の課題	127
付録：本論文に関する著者の発表論文.....	129
謝辞	130

学位論文要旨

高浸透性型けい酸塩系改質材を用いた火害を受けた
コンクリートの補修技術に関する研究

北田 達也

近年、環境負荷やライフサイクルコストの低減の観点から、既存の構造物を補修・補強しながら使い続けることが求められている。コンクリートの主要な劣化機構としては、中性化、塩害、アルカリシリカ反応、凍害、および火害などが挙げられる。これらの劣化は、コンクリートやその内部の補強材に化学的・物理的变化をもたらし、コンクリート構造物の耐力や耐久性を低下させる。構造物の健全性を保ち、長寿命化を図るには、劣化要因に応じて適切な補修・補強を施すことが必要である。

火害を受けたコンクリートは、表層に限らず内部まで劣化が生じ、構造物の性能低下を引き起こす。表面含浸工法やひび割れ注入工などの既往技術では、内部の劣化を補修できず、コンクリートの力学性能や耐久性を回復させることは難しい。そのため、火災後の対策としてコンクリートの強度が要求値以下になった場合、劣化部をはつり取って打ち直すことが一般的である。

本研究では、火害を受けたコンクリートを表層から内部にわたって改質し、力学性能および耐久性を回復させる補修技術の開発を目的に、高浸透性を有するけい酸塩系改質材を検討した上で、高温加熱を受けたコンクリート供試体を用いて補修効果とその影響要因を考察した。さらに、改質材を圧入工法に適用して高温加熱を受けた大型供試体の補修実験を行い、補修効果や補修範囲について、詳細に検討した。また、改質材の火害以外への適用検討として、低品質のコンクリート供試体に改質材を適用し、その効果を検証した。

本論文は全6章で構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第1章 序論

コンクリートの劣化要因、国内の火災発生状況、火災後の診断・補修方法の現状および取り組むべき課題を整理した。また、火災後のコンクリートの劣化および性能回復、コンクリートの改質材について既往研究をレビューした。さらに、本研究の目的と内容、論文の構成および各章の概要を述べた。

第2章 高浸透性型けい酸塩系改質材の検討

けい酸塩系表面含浸材の1種であるけい酸リチウムに、水酸化ナトリウムを添加した高浸透性とコンクリートの改質効果を有する改質材を検討した。改質材の適切な調査を明らかにするために、けい酸リチウムに添加する水酸化ナトリウムの量と、改質材のコンクリー

トへの浸透性の関係に着目して実験を行った。さらに、改質材とコンクリート中の水酸化カルシウムの反応に着目し、熱重量示差熱分析および X 線回折分析を行い、水酸化ナトリウムの添加による改質材の浸透性向上と改質のメカニズムを考察した。その結果、浸透性の観点から、改質材の Na/Si モル比が 0.50~1.25 の範囲が適切であることが分かった。

第 3 章 加熱で劣化した小型供試体の改質材による補修実験

第 2 章で開発した改質材を用いて、300~650°Cで加熱した普通強度から高強度の 5 種類のコンクリート供試体の補修実験を行った。加熱前の強度、加熱温度、加熱後の冷却方法および養生方法を影響要因とし、改質材による補修がコンクリートの力学性能、中性化抵抗性および耐凍害性などに与える影響について考察を行った。その結果、改質材を用いた補修により、高温加熱で劣化したコンクリートの力学性能および耐久性が回復することを明らかにした。

第 4 章 加熱で劣化した大型供試体の改質材による補修実験

改質材による火害を受けたコンクリートの補修技術の実用化を目的に、改質材を簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法に用いられる圧入工法に適用し、火災を模して ISO834 標準加熱曲線に準じて 2 パターンの加熱持続時間で加熱した大型供試体の補修実験を行った。補修前後の性能比較（圧縮強度、中性化抵抗性、塩化物イオン浸透抵抗性など）を行い、補修効果と圧入工法への適用性を考察した。その結果、浸透範囲は注入孔から中心に水平方向に直径 430~500mm 程度と良好な結果が得られ、圧入工法に適用可能なことが認められた。また、改質材の浸透が十分であった範囲の圧縮強度と耐久性は、加熱前と同水準まで回復したことを明らかにした。

第 5 章 改質材の火害以外への適用に関する検討

改質材の火害以外への適用可能性の検討として、日本建築学会建築工事標準仕様書・同解説（JASS5）を満たさない調合で作製した低品質のコンクリート供試体の改質を行い、改質前後の力学性能、中性化抵抗性、耐凍害性および体積変化などについて考察した。その結果、強度 20~25N/mm² 程度のコンクリートは改質により力学性能が向上することが分かった。また、中性化抵抗性、耐凍害性および緻密性も改善することが認められた。

第 6 章 結論および今後の課題

本研究で得られた知見をまとめるとともに、今後の課題について整理した。

Summary of the Doctoral Dissertation

**Development of Repair Technology for Fire-Damaged Concrete
with Highly Permeable Silicate Modifier**

Tatsuya KITADA

In recent years, repair existing structures for extending the lifespans of structures has been emphasized from the perspectives of reducing environmental impact and cost in life cycle. Major deterioration of concrete includes carbonation, chloride attack, alkali-silica reaction (ASR), frost damage, and fire damage, etc. The chemical and physical degradation in concrete and embedded steel reinforcement, reduces the strength and durability of reinforced concrete structures. Ensuring structural integrity and extending service life require appropriate repair and reinforcement strategies.

Although fire damage is less frequent compared to other deterioration, it significantly affects both surface layer and internal concrete, leading to a substantial decline in structural performance. Current repair techniques, such as surface impregnation and crack repairing, cannot address internal damage of concrete, making it difficult to restore mechanical properties and durability of whole concrete. Consequently, deteriorated areas are typically removed and rebuilt.

This study focuses on developing an effective repair technology for fire-damaged concrete from surface to interior. A series of experiment were conducted to restore the mechanical properties and durability of fire-damaged concrete using the highly permeable silicate modifier developed in this study. Furthermore, the applicability of the modifier to improve the properties of low-quality or generally deteriorated concretes was explored.

This doctoral thesis consists of six chapters, which were summarized, respectively, as follows:

Chapter 1: Introduction

The deterioration factors of concrete, domestic fire situation, current repair methods of concrete after fire, and associated challenges were described. Related studies were reviewed to clear up the issues of property recovery of fire-damaged concrete. Finally, the objectives, and chapter outlines of this thesis were presented.

Chapter 2: Development of Highly Permeable Silicate Modifier

Lithium silicate, a typical silicate-based surface impregnation material of concrete, was modified by adding sodium hydroxide to enhance its permeability and modification effect on concrete. Experiments were conducted to determine the optimal mix proportions, through examining the relationship between the blending amount of sodium hydroxide and the penetration depth in various

strength concretes, including heated concrete. Analytical techniques, including thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) and X-ray diffraction (XRD), were used to investigate the high permeability mechanism of this new modifier, through examining the reaction behaviors between the new modifier and calcium hydroxide in concrete. The experimental and analytical results indicated that the modifiers with a Na/Si molar ratio of 0.50–1.25 have high permeability, and the addition of NaOH retards the reaction between Si^{4+} of Lithium Silicate and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in concrete, thus increasing the permeability of Lithium Silicate.

Chapter 3: Repair Experiments of Heat-Damaged Concrete Specimens

Repair experiments were conducted on the concrete specimens, which were produced with five different mixtures ranging from normal to high strength, used for the JIS property test of concrete, and heated to 300–650°C. The effects of heating temperature, cooling method, and re-curing condition, and repair with the new modifier on the property recovery of heated concrete were investigated, including mechanical properties, carbonation resistance, and freeze-thaw resistance. The experimental results indicate that the highly permeable modifier significantly restored both the mechanical properties and durability of heated concrete.

Chapter 4: Repair Experiments of Large-Scale Fire-Damaged Concrete Panels

To achieve the practical application of the new modifier for post-fire concrete, the pressure injection method, which has been used in lithium nitrite injection for ASR measure, were adapted in the concrete repair with the new modifier. Large-scale concrete panels were heated under two scenarios of heat-lasting time, according to the ISO834 standard heating curve. The new modifier solution was injected under sustained pressure (0.8MPa) for up to 45 hours, achieving a penetration range of approximately 430–500 mm from per injection hole. The results demonstrate that the pressure injection method was applicable for the new modifier, and the compressive strength and durability of concrete in sufficiently penetrated areas can recover to the levels before heating.

Chapter 5: Application of the Repair Material to Non-Fire-Damaged Concrete

To broaden the applicability of the new modifier to non-fire-damaged concrete, the modifier was applied to the concretes with low quality, which were fabricated with the mix proportions that do not meet the specifications of the Japan Architectural Standard Specification for Reinforced Concrete Work (JASS5). The mechanical properties, carbonation resistance, freeze-thaw resistance, and length change, etc. before and after the application of the new modifier were investigated. The results revealed that the application of the new modifier can improve the mechanical properties of low-quality concrete. The improvements in carbonation resistance, freeze-thaw resistance, and air permeability were also confirmed, but the size of concrete almost did not change after the modification.

Chapter 6: Conclusions and Future Works

The findings of this study were summarized, and future works for the practical application of the new modifier were described.

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 コンクリートの劣化

近年、環境負荷やライフサイクルコストの低減が求められており、コンクリート構造物の長寿命化が課題となっている。コンクリートは耐久性の高い材料であるが、使用環境や外的要因によって劣化が生じる。既設構造物では、長期的な使用環境や負荷の変化、気候条件の影響により劣化が顕在化しているものが多い。一方、新設構造物においても、厳しい使用環境や外的要因に曝されることで急激に劣化が進行するケースもあり、適切な維持管理が不可欠である。

コンクリートの劣化は、様々な要因により引き起こされる性能低下の現象である。「コンクリート診断技術'24」[JCI2024]では、コンクリートの主要な劣化機構として、中性化、塩害、アルカリシリカ反応、凍害、化学的浸食、材料の疲労、風化・老化、そして火災が挙げられている。これらの劣化は、コンクリートやその内部の補強材に化学的・物理的变化をもたらし、構造物の耐力や耐久性を低下させる。また、個々の影響に加え、複合的に劣化することも多く、コンクリート構造物の耐用年数や安全性に大きな影響を与える。構造物の健全性を保ち、長寿命化を図るには、これらの劣化機構に応じて適切な補修や補強を施すことが求められる。

本研究は、火災を受けたコンクリートの補修に着目した。火災は、塩害や中性化等と比較して発生頻度は少ないが、発生時には高温による構造性能の著しい低下や、広範囲にわたる劣化を引き起こすため、補修・補強の必要性が高い劣化機構の一つである。

1.1.2 日本国内における建築と土木構造物の火災状況

総務省消防庁の報告[FDMA2024]による出火件数の推移を図-1.1に示す。令和5年の出火件数は38,659件であり、1日あたりに換算すると約106件の火災が発生している。全体の出火件数のうち、建物火災が20,968件（全体の54.2%）、森林火災が1290件（3.3%）車両火災が3,523件（9.1%）と報告されている。建物火災のうち、鉄筋コンクリート造や鉄骨鉄筋コンクリート造（以下、RC造と称す。）の建物は、火災後に調査・診断を実施し、火災を受けた部材の補修や補強を実施して再利用されることが多い。

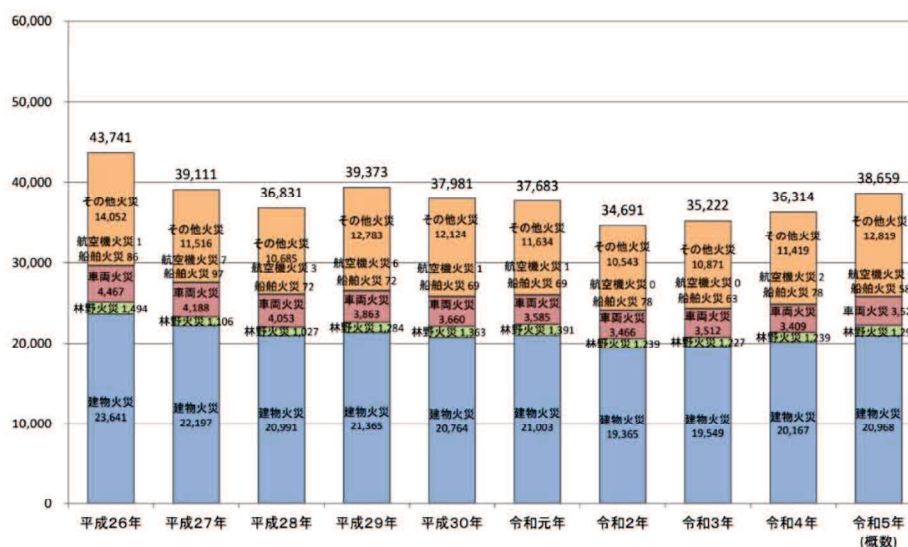


図-1.1 過去10年間の火災件数の推移 [FDMA2024]

土木構造物の火災被害としては、道路や鉄道トンネルの火災によるものが主である。図-1.2 に、トンネル火災件数の推移を示す。道路トンネルの火災は毎年30件程度、鉄道トンネルは毎年数件程度発生している。トンネルの被災原因は鉄道トンネルでは放火を除くと、電気系統の故障に起因する列車火災が全体の約2/3、電源系などのトンネル施設火災が約1/3である。一方、道路トンネルではトラック類の排気管接触や、乗用車の衝突事故・電気配線関係によるものが多い[小野ら2002]。トンネル火災の特徴として、出入口が限定された閉鎖性の高い場所であり、一旦火災が発生し、濃煙、熱気が充満した場合には、利用者の避難誘導、消防隊の消化・救助活動に様々な制約を伴う。また、建物火災と比較して短時間で高温となりやすく、1979年に日本坂トンネル（東名高速道路）で発生した大型トラック4台と乗用車2台の追突事故により発生した火災では、トンネルコンクリート表面は600～1000℃まで上昇し、覆工コンクリートが剥落したと報告されている。近年では、2023年9月5日未明に山陽自動車道下り線 赤穂 IC-龍野西 IC KP82.5 尼子山トンネル内で、走行中の大型トラックから出火し、乗用車など計23台を巻き込んだ火災が発生している。この火災では、鎮火に40時間以上を有し、コンクリート表面には亀甲状のひび割れや、表層コンクリートの剥落、および広範囲でコンクリートの強度低下などの脆弱化が確認され、内巻補強工、内面補強工が施された[水野ら2024; 加藤ら2024]。

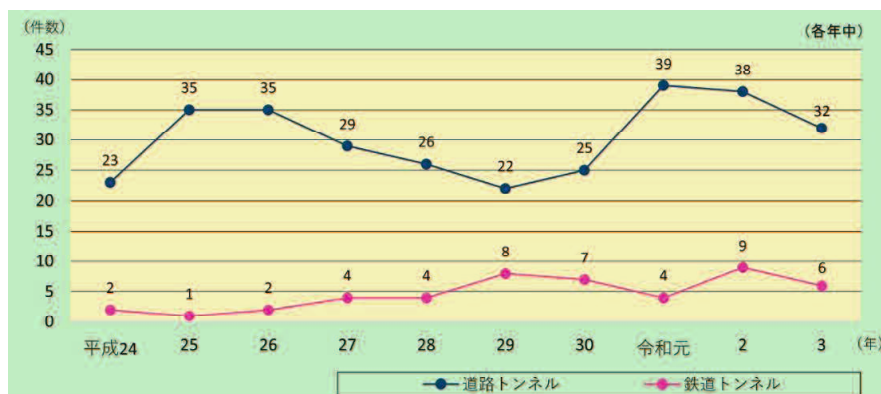
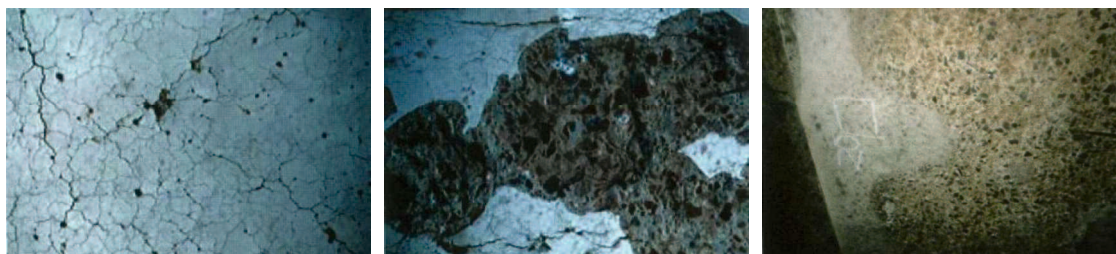


図-1.2 トンネル火災件数の推移 [FDMA2024]

コンクリートは、火災により高温の加熱を受けると、様々な劣化が生じる。外観上の劣化としては、コンクリート表面のひび割れ、剥離・剥落、かぶりコンクリートの欠損などが挙げられる。これらは火災時にセメント硬化体と骨材がそれぞれ異なった挙動が生じることによるコンクリート組織の緩みや、端部や低温部の拘束などによる熱応力によって生じるためである。また、高強度コンクリートの場合や、火災時の昇温速度が大きい場合、コンクリート内部の水蒸気圧と熱応力により、爆裂が生じることもある。写真-1.1 に、高温加熱により劣化したコンクリートの例を示す。



(a) 表面のひび割れ

(b) かぶりの欠損

(c) 床スラブ下面の爆裂

写真-1.1 コンクリートの火害 [AIJ2024]

1.1.3 火災後の診断および補修方法

建築構造物における診断および補修方法は、日本建築学会「建物の火災診断および補修・補強方法 指針・同解説」[AIJ2015, 2024]（以下、建築学会指針と称する.）として体系的に整理されている。一方、土木構造物に関しては、これに相当する包括的な指針や基準が未整備であるのが現状である。

建築学会指針では、鉄筋コンクリート造建物と鉄骨造建物を対象として、火災建物の再使用の可否及び補修・補強方法を決定する際の手引きが記されている。鉄筋コンクリート造建物と鉄骨造建物は、火災の傾向は異なる。鉄筋コンクリート造部材（RC造）は、鉄骨造部材（S造）と異なり断面が大きく、火災時に部材全体が容易に高温となることはないため、爆裂さえ起らなければ、早々に耐力を失うことはない。しかし、柱・梁などの一体となっている部位の取り換えは難しく、火災加熱を受けて劣化した部分を除去し、補強材料で修復するなどの部分的な補修が一般的となる。

火災診断及び補修・補強の概略手順を図-1.3に示す。火災調査は、予備調査、一次審査、二次審査の順に進め、火災診断では調査結果に基づいて、表-1.1、表-1.2にそれぞれ示す被災度および火災等級の判定を行う。ここで、火災等級とは、建物を構成する部材の火災程度の指標であり、被災度とは、建物全体の火災程度を表す指標である。

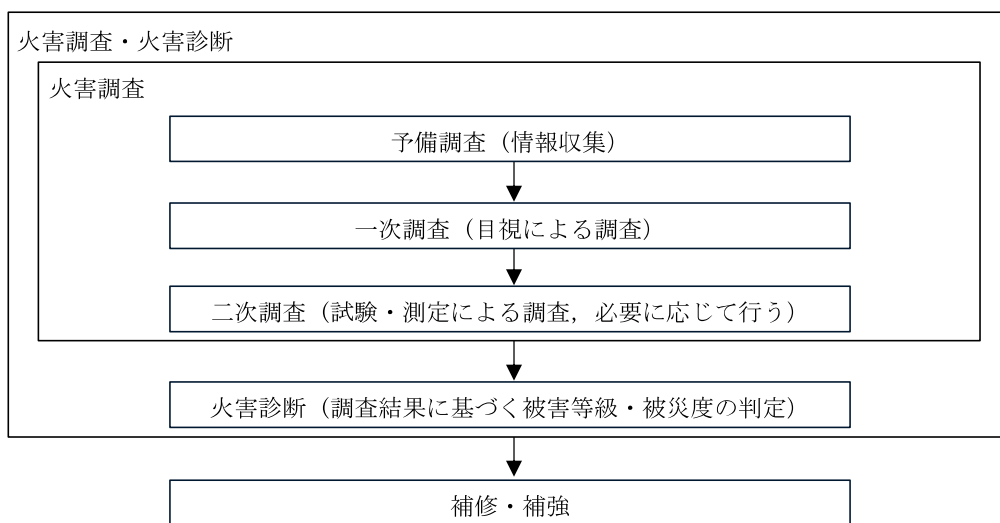


図-1.3 火災調査・火災診断の概略手順 [AIJ2024]

表-1.1 建物全体の火災の程度を示す「被災度」 [AIJ2024]

被災度	定義
A	構造体に火災の影響がない場合
B	構造体が火災の影響を受け、補修・補強により再使用が可能な場合
C	倒壊の危険性があり、再使用が困難な場合

表-1.2 構造部材の火害の程度を示す「火害等級」 [AIJ2024]

火害等級	定義	構造種別による具体例
		RC 造
I級	構造耐力上、火災の影響を全く受けていない。	無被害の状態
II級	構造耐力上の影響はないが、表面劣化などの被害はある。	表面に限定される被害がある状態
III級	構造耐力上、影響が少ない(軽微な補修で再使用可能)。	表面から鉄筋までの位置に被害がある状態
IV級	構造耐力上、影響が大きい(補修・補強によって再使用可能)。	主筋との付着に支障のある被害がある状態
V級	構造耐力上、甚大な被害がある(部材の取り換えが必要)。	鉄筋の露出が大きいなどの被害がある状態

予備調査では、建物概要や構造概要の調査のほか、火災状況を把握するために、消防活動記録、目撃者、新聞記事などから情報を収集する。

一次調査では、煤の付着状態や周辺部材の変色・変形状態、コンクリートの変色・ひび割れ・浮き・剥落、鉄筋の露出状況、梁・床部材などのたわみや変形などの目視観察により、表面受熱温度や火害の程度を判断する。この段階で応急危険度判定が被災度 C と判定された建物や火害等級V級と判断された箇所は、倒壊の危険性があるため、この時点で調査を終了する。また、無被害及び仕上げ部分のみの被害と推定される箇所については、火害等級I級もしくはII級と判断できるので、調査を終了する。

二次調査では、コンクリート強度などに着目する力学的試験や、深さ方向の受熱温度を推定する材料分析により、一次調査により絞り込まれた調査対象箇所について、詳細な調査を実施する。

診断では、補修・補強計画立案に資するため、部位・部材ごとの火害等級の判定と、火害等級に基づく建物の被災度の判定を行う。

補修・補強は、被災度 B の建物を対象とし、火害の程度と今後の使われ方を考慮して、火害調査・火害診断の結果で、回復目標の設定、補修・補強範囲の設定、補修・補強方法の選定の順に進める。構造安全性及び耐火性の回復目標は、設計時に期待した性能を現時点において保証できればよいとされており、多少の余裕をもって施工された建物に対しては、火災によってこの余裕分が失われてもよいとされている。耐久性に対する補修・補強の回復目標は、補修・補強後に期待される計画供用年数及び維持管理期間から決定されるものであり、必ずしも設計時の性能を満足することや、火害前の状態に戻す必要はないとされている。建築学会指針より、劣化現象ごとの適用可能な補修・補強工法を表-1.3 に示す。コンクリー

下の比較的表層の補修は表面含浸工法や表面被覆工法、ひび割れ注入工法などが適用される。これらの補修工法は主に劣化因子の遮断を目的としており、コンクリート全体の性能は回復させることはできない。したがって、劣化が内部に達すると、劣化部ははつり取って打ち直す必要がある。しかし、火災による劣化は広範囲に及ぶことが多く、火災後の補修・補強に多大な労力とコストを要する。また、受熱温度や劣化の程度も一様ではないため、適切な補修範囲の設定は難しい。したがって、劣化したコンクリートの内部まで補修可能で、低下したコンクリートの性能を回復させる補修技術の開発は急務な課題である。

表-1.3 劣化現象と適用可能な補修・補強工法

[AIJ2024, 表 3.6.6 および 3.6.7 より作成]

補修・補強の種類	適用工法	劣化現象						
		汚れ	表面や内部脆	爆裂	ひび割れ	浮き・剥離	鉄筋座屈	たわみ変形
ごく表層のコンクリートの補修 (対象等級の例： Ⅱ級, Ⅲ級)	表面被覆工法				○			
	注入工法				○			
	充填工法				○			
	表面含浸工法		○		○			
かぶりコンクリートの補修 (Ⅲ級, Ⅳ級)	ポリマーセメント モルタル断面修復	○	○	○		○		
	モルタルグラウト法		○	○		○		
	モルタル吹付法		○	○		○		
	けい酸塩系表面含浸・ 圧力注入法*		○		○			
部材表面強化による 補強 (Ⅴ級)	部材巻き立て法					○		
	増打ち法, 鋼板接着法					○	○	○
新部材の増設による 補強・部材の再施工 (Ⅴ級, Ⅵ級)	新部材増設法						○	○
	部材の再施工			○		○	○	○
表面処理・汚れ除去・脱臭 (Ⅰ級, Ⅱ級)	高圧洗浄	○						
	サンドブラスト	○						
	ドライブラスト	○						

[注] ※本研究で提案する補修工法

1.2 既往研究のレビュー

1.2.1 火害を受けたコンクリートの劣化と性能回復

(1) 化学組成の変化

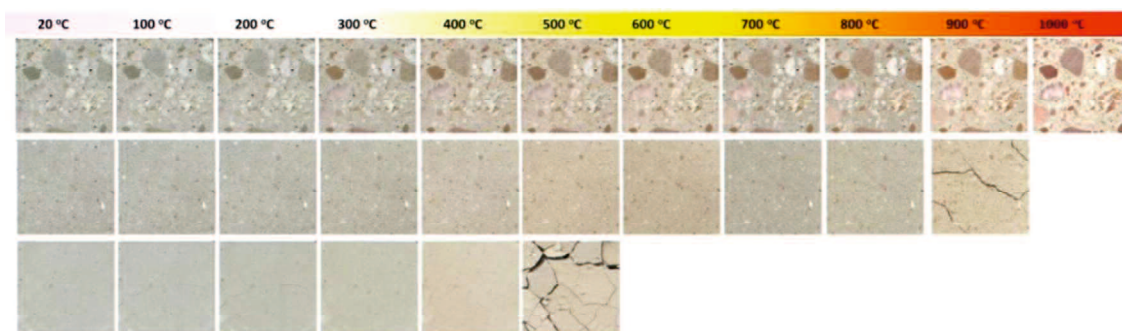
コンクリート中のセメントペースト部は、セメント水和物およびその吸着水、水和物で構成される細孔内に存在する毛管水、毛管より大きな空隙に存在する自由水から成る多孔体である。高温の加熱を受けると、セメントペースト部の水和物が脱水分解される。加熱による水和物の変化は粉末 X 線回折 (XRD)、示唆熱重量分析 (TG-DTA)、偏向顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、核磁気共鳴分光法 (NMR) などを用いた分析結果が報告されている (例えば, Alnso *et al.*[2004], Castellote *et al.*[2004], Hager[2013], 徳田[1984], 吉田[2017]など)。文献によって多少の違いはあるが、以下のようにまとめられる。

- ・ 70~100°Cでエトリンガイトが消失する。
- ・ 200~450°C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反応し、構造が変わる。
- ・ 450~650°Cで Ca(OH)_2 が分解し、 CaO が生成する。
- ・ 600~750°Cでは、 CaCO_3 が分解し、 CaO が生成する。また、C-S-H ゲルが分解し、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が生成する。

これらの脱水分解によるセメントペーストの収縮、けい酸質骨材の熱膨張や、石灰石骨材の脱炭酸化により、コンクリートはひび割れが生じ、力学性能および耐久性は低下する。

また、セメントペーストの脱水分解に伴って、コンクリートの変色が生じる。Hager[2013]は、図-1.4 に示すように、セメントペースト部においては水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) の分解と CaO の生成による変色が生じ、骨材においては 250°C以上の温度で変色し、800°C以上では赤みを帯びた色に変色すると報告している。また、Annerel *et al.*[2013]は、火害を受けたコンクリートの変色を L^*a^*b 表色系を用いて評価し、コンクリート表面の反発度との関係について報告している。春畑ら[2018]は、使用された粗骨材の種類による変色の違いを報告しており、石灰岩が用いられた場合、加熱温度 300°Cでピンク色、500~750°Cで灰白色、950°Cで淡黄色になり、硬質砂岩が用いられた場合、300~500°Cでピンク色に、750°Cで灰白色、950°Cで淡黄色または灰白色に変色すると報告している。

これらの高温加熱によるコンクリートの化学的変化や変色については、建築学会指針に図-1.5 に示すようにまとめられている。コンクリートの変色によって、目視による劣化調査時に表面受熱度の推定が可能である。



[注] 上行からそれぞれコンクリート，モルタル，セメントペースト。

図-1.4 セメント系材料の受熱温度と変色の関係 [Hanger2013]

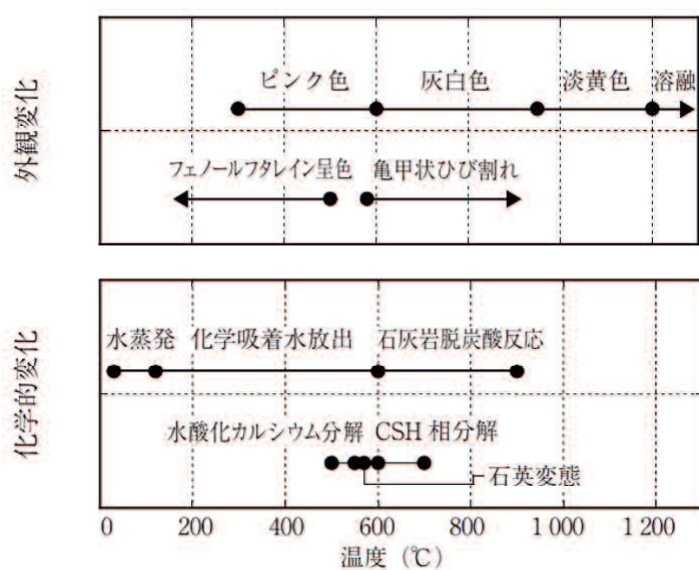


図-1.5 高温加熱を受けたコンクリートの化学的变化と外観変化 [AIJ2015]

(2) コンクリートの性能低下

コンクリートは高温加熱を受けると、セメントペーストが脱水反応により収縮する一方、骨材は約 110°C以上の高温下では膨張する挙動を示す。このように高温下では、セメントの水和反応生成物の熱分解、水分損失による収縮および熱膨張が同時進行し、ひび割れが生じ、力学性能が低下する。高温加熱を受けたコンクリートの力学的性質については、多くの研究が報告されており（例えば、Chan *et al.*[1999], Li *et al.*[2004], Chang *et al.*[2006], Akca *et al.*[2018], 廣畑ら[1997], 本田ら[1996], 市川ら[2010]など）、使用されている骨材や調合（配合）によって異なるものの、概ねコンクリートの圧縮強度は受熱温度が 300°Cで 3/4 程度、500°Cで 1/2 程度まで低下する。一方、ヤング係数の低下率は、圧縮強度よりも大きく、300°Cで 1/2 程度、500°Cで 1/4 程度まで低下する。建築学会指針では、図-1.6 に示すようにまとめられている。

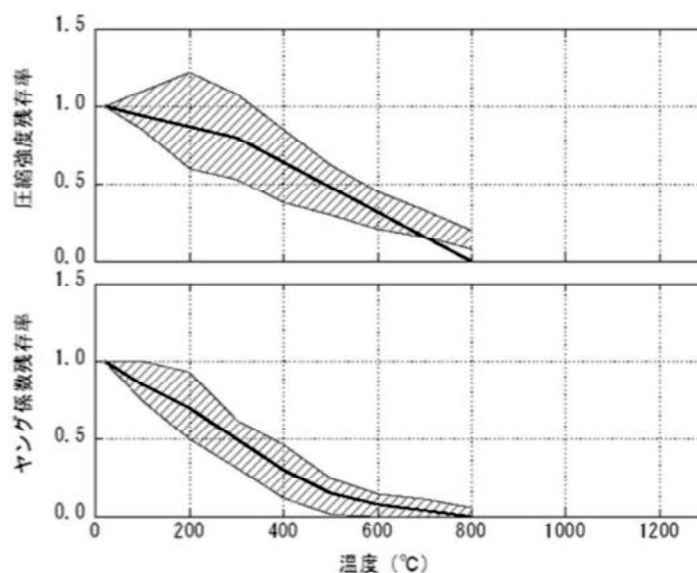


図-1.6 加熱冷却後のコンクリートにおける力学性能の低下 [AIJ2015]

コンクリートの調合、使用材料および加熱後の冷却・養生方法は加熱後の性能低下に影響を及ぼす重要な要因である。調合については、水セメント比（以下、W/C と称す。）が低く、強度が大きいコンクリートであるほど、高温加熱時の圧縮強度の低下が大きい[吉村 1970; 安部ら 1999]。加熱後の冷却方法が力学性能に与える影響については、加熱後に水で急冷されたコンクリートの圧縮強度は、空气中で自然冷却されたコンクリートの圧縮強度よりも低い傾向がある[高地 2011]。李ら[2015a]は、水急冷却による水の供給は、再水和反応を生じさせ、劣化が改善される可能性があるが、水急冷却はひび割れを拡大し、より多くのひび割れを引き起こすと報告している。また、混和材の添加は加熱による強度低下を増加させる場合がある[Li *et al.*2012]。

火害を受けたコンクリートは、ひび割れが生じるだけでなく、セメントペースト中の空隙

が増大し、空隙の総量が増加する。加熱温度が高いほど、その傾向は大きい[李 2015; 一瀬ら 2002]。空隙率の増加は、一般的に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や C-S-H ゲルの脱水や分解によるものと考えられている[李ら 2016a]。空隙やひび割れが増加することで、二酸化炭素、塩化物イオン、水などの劣化因子侵入抵抗性が低下し、これにより塩害、中性化、凍害などに対する耐久性が低下する。向井ら[2013]は、受熱温度が高くなるにつれて、コンクリートの物質移動抵抗性が低下することを報告している。また、火災中の高濃度の CO_2 や、火災後のコンクリート内への CO_2 の拡散により、 CaO または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸反応が増加し、加熱されたコンクリートのアルカリ性が低下する。李ら[2011]は、加熱後のコンクリートに対して促進中性化試験を行い、受熱温度が高いほど中性化深さが大きくなり、中性化抵抗性が低下すると報告している。また、李ら[2016a, b]は、凍結融解抵抗性の低下は、受熱温度が高いほど大きく、自然冷却と比較して水急冷却の場合に大きいことを報告している。このように、火害を受けたコンクリートの補修は、ひび割れや力学性能だけでなく、耐久性も考慮する必要がある。

(3) 受熱後の再水和による性能回復

多くの既往研究により、火災後に水分を供給することで、分解した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や C-S-H ゲルの再水和反応が生じ、コンクリートの性能はある程度回復することが報告されている。再水和反応は、火害を受けたコンクリートのひび割れを部分的に修復し、増大した空隙を減少させ、質量、寸法、同弾性係数もある程度回復する[李ら 2015a; 李 2015]。

Poon *et al.*[2001]は、W/C が 0.3 および 0.5 のコンクリートを、 600°C 以下で加熱した後に水中養生した場合、強度は回復したと報告している。鈴木ら[2009]は、W/C が 0.3 の高強度モルタルを 550°C で加熱した後、気中養生した場合は圧縮強度が低下し続けたが、水中養生した場合は強度が 80%まで回復したと報告している。Harada *et al.*[1972]は、W/C が 0.6~0.7 の比較的low強度のコンクリートは、受熱温度が 500°C であれば圧縮強度は6か月後に約 70%、1年後に約 90%回復すると報告している。ただし、ヤング係数は1年を経過しても 40%程度しか回復しないことを示している。Souza *et al.*[2010]は、普通コンクリート (W/C : 0.6, 圧縮強度 : 30.5N/mm^2) を 600°C で加熱した後、自然冷却し、さらに 56 日間の水中養生後の力学性能を考察し、圧縮強度とヤング係数はそれぞれ加熱前の 85%と 81%まで回復したと報告している。

高強度コンクリートの場合、森田ら[2000]は、W/C が 25%の高強度コンクリートについて、自然回復は見られなかったと報告している。また、西田ら[2004]も、水結合材比 16%の超高強度コンクリートについて、2年程度の養生では明確な圧縮強度の回復は見られなかったと報告している。一方、一瀬ら[2003]は、高強度コンクリート (W/C : 30%, 圧縮強度 70.0N/mm^2) について、水中養生を行うことにより 500°C 以下の加熱であれば、圧縮強度とヤング係数は加熱前のそれぞれ 80%、70%まで回復すると報告している。また、Abdullah *et al.*[2018]は、高強度コンクリート (W/C : 45%, 圧縮強度 62.5N/mm^2)、高炉スラグ微粉末を添加したコンクリート (水結合比 : 41%, 圧縮強度 63.0N/mm^2)、およびフライアッシュを

添加したコンクリート（水結合比：37%，圧縮強度 69.5N/mm²）を用いて実験を行い，加熱後に気中養生を行った場合，力学性能が低下し，水中養生では力学性能が回復する傾向があったと報告している．また，特に高炉スラグ微粉末を添加したコンクリートにおいて，力学性能の回復が顕著であることを示した．加熱コンクリートと鉄筋間の付着強度や凍害抵抗も，再養生によってある程度回復すると報告されている[李ら 2011; 李ら 2015a, b; 李ら 2016b].

ただし，力学性能に関する報告のほとんどが小型の供試体を加熱炉で表層から内部まで均一に加熱する実験を実施しており，実際の火災では，コンクリート部材の表層側から加熱されるため，部材内部に温度勾配が発生し，高温層の熱変形が低温層によって拘束されて引張応力が発生し，その影響を受けることが指摘されている[Nassif2006].

1.2.2 けい酸塩系表面含浸材を用いたコンクリートの改質

(1) 表面含浸材の分類と特徴

表-1.3 に示した補修工法のうち，表面含浸工法は，図-1.7 に示すように，表面保護工に分類される補修工法である．表面含浸工法は，表面保護工の中でも施工が容易で，工期が短く，施工費が安価で，施工後のモニタリングに適しているため，塩害や中性化等の火害以外の劣化も含めて多用されている．日本では，土木学会により 2005 年に「表面保護工設計施工指針（案）」[JSCE2005]が発行されている．

表面含浸工法は，材料の成分によってシラン系表面含浸工法とけい酸塩系表面含浸工法に大別される．シラン系表面含浸工法は，アルキルアルコキシシランモノマーまたはオリゴマー，もしくはその混合物で構成される含浸材で，コンクリート表層部に含浸した材料がコンクリート表面から数ミリの厚さの範囲に吸水防止層を形成し，水などの劣化因子の侵入を抑制する．紫外線によって撥水効果が失われた後もコンクリート内部に生成された吸水防止層は効果を発揮する．ただし，大きな水圧が作用する場合や水が滞留する場合は効果を発揮できない．

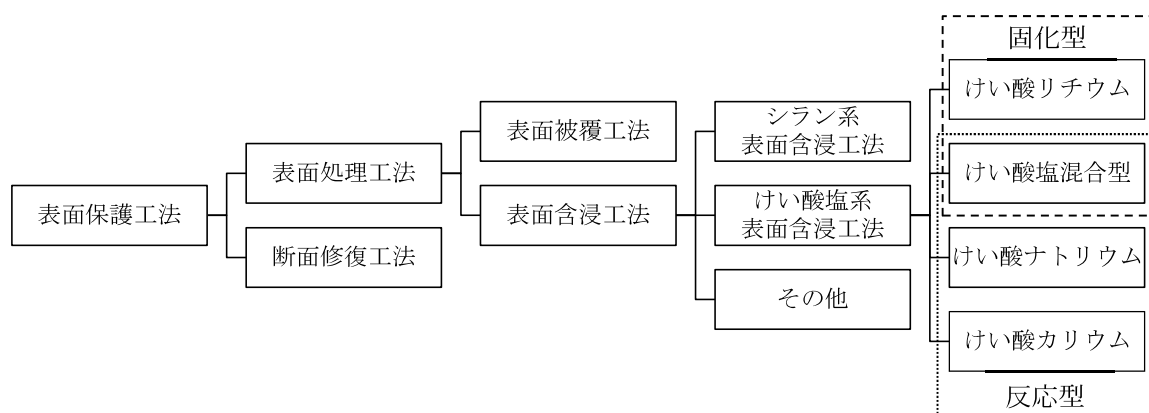
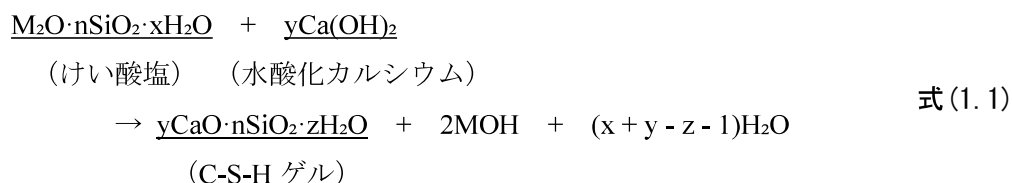


図-1.7 表面保護工法の分類

けい酸塩系表面含浸工法は、土木学会「けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針（案）」[JSCE2012]によってまとめられている。材料の主成分によって、反応型表面含浸材と固化型表面含浸材に分類される。反応型表面含浸材は、けい酸ナトリウムやけい酸カリウムの単体もしくはその両者を主成分とするものである。材料中のけい酸塩と、コンクリート中の Ca(OH)_2 が反応して C-S-H ゲルを生成し、空隙を充填することによってコンクリートを改質する。未反応のまま残存している主成分が乾燥によって析出しても、水分が供給されると再度溶解し、 Ca(OH)_2 と反応する。改質効果を発現させるためには、含浸材を溶解状態にしておく必要があり、コンクリートの湿潤養生が必要となる。一方、固化型表面含浸材は主にけい酸リチウムを主成分とするものである。材料自体の乾燥によって固化が進行し、その固形物によってコンクリート中の空隙を充填することによって改質が行われる。材料が乾燥した後の固形物は難溶性である。ただし、含浸の初期段階には反応型けい酸系表面含浸材と同様に、コンクリート中の Ca(OH)_2 と反応して C-S-H ゲルを生成することができる。けい酸塩系表面含浸材のけい酸塩とコンクリート中の Ca(OH)_2 が C-S-H ゲルを生成する反応式を式(1.1)に示す。



[注] M は Na^+ , K^+ , Li^+ などの 1 価アルカリ金属。

(2) 改質効果

けい酸塩系表面含浸材中のけい酸塩とコンクリート中の Ca(OH)_2 の反応により生成される C-S-H ゲルは、コンクリートの空隙やひび割れを充填し、コンクリートを緻密化（改質）し、劣化因子の侵入抵抗性を高めることで、コンクリートの耐久性を向上させる[緑川ら 2011; 黒岩ら 2015]。したがって、コンクリート構造物の劣化抑制および予防保全において、けい酸塩系表面含浸工法は効果的である[武田ら 2021]。渡辺ら[2012]は、けい酸塩系表面含浸材の反応による空隙の充填は主にゲル空隙で行われており、これによって不連続な空隙径分布を形成し、物質透過性を低下させると報告している。

大嶋ら[2019]は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比の異なるけい酸ナトリウムを表面含浸材として用い、モル比の違いが改質効果に及ぼす影響を検証しており、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が 2.3~2.7 の範囲で高い透水抑制効果と塩化物イオン侵入抑制効果が得られたと報告している。また、山崎ら[2019]もけい酸ナトリウムの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比に着目して実験を行っており、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が低い場合、低次元構造の Si 種が多く、モル比が高くなると Q^3 や Q^4 のような高次元構造の割合が増えることから、けい酸ナトリウムの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比によって反応生成物が異なり、けい酸塩系表面含浸材の改質効果に影響を及ぼす可能性があるとして報告している。

ただし、けい酸塩系表面含浸工法によるコンクリートの改質効果や、劣化因子の侵入抑制効果を評価する手法は、現在においても確立されていない。そこで、近年では C-S-H ゲルの生成に伴う強度増加特性を利用したビッカース硬さ試験による浸透深さの測定が提案されている[黒岩ら 2015; 宮島ら 2015; 近藤ら 2019a]。この方法は、けい酸塩系表面含浸材を塗布したコンクリートに、表面から深さごとにビッカース硬さ試験を行い、硬さの増加が見られる範囲を表面含浸材による改質深さとするものである。また、宮島ら[2015]は、縦軸をビッカース硬さ、横軸を表面からの距離として、得られた改質深さとビッカース硬さの増加量に囲まれた面積を改質領域とみなし、その面積と劣化因子侵入阻止能力との相関を示して評価している。近藤ら[2019]は、けい酸塩系表面含浸材によるビッカース硬さの増加率は、コンクリートの水セメント比による明瞭な差はなく、改質範囲は水セメント比が大きくなるほど深くなると報告している。

けい酸塩系表面含浸材の C-S-H ゲルの生成反応は、コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を必要とするため、中性化によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少したコンクリートに対する改質効果は減少する[金堀ら 2015; 近藤 2019a]。そこで、近年、カルシウムを主成分とした補助剤を併用し、けい酸塩系表面含浸材の改質効果を高めることが検討されている[小林ら 2015; 高橋ら 2020]。

火害を受けたコンクリートに対するけい酸塩系含浸材の適用としては、山本ら[2016]は、加熱された高強度コンクリートを用いて実験を行い、塩水浸漬試験の結果においては、 200°C の加熱までは含浸材による抑制効果がみられたが、 300°C の加熱では、含浸材による抑制効果は確認できなかつたと報告している。

(3) 改質範囲

多くの研究の報告は、けい酸塩系表面含浸材のコンクリートへの浸透深さは数ミリから数センチであると指摘している[Baltazar *et al.* 2014; 染谷ら 2014]。大嶋ら[2013]は、ICP 発光光度分析法により浸透深さを考察しており、けい酸塩系表面含浸材の浸透深さは 2mm 程度と報告している。また、櫛原ら[2007]は散水処理を行うことで、水が媒体の役割を果たし、20mm 程度まで浸透したと報告しており、また、細孔液中の Ca^{2+} 濃度がある値以下になると、改質は収束する可能性があるとしている。

初期に生成された C-S-H ゲルがコンクリートの表層を緻密化し、後続の含浸材の浸透を妨げると考えられる。Perko *et al.*[2020]は、含浸材の反応速度を浸透深さに及ぼす重要な要因の一つとして挙げており、反応時間が長いほど、含浸材はコンクリートの深くまで浸透する可能性を示している。大嶋ら[2019]は、けい酸ナトリウム系表面含浸材について、浸透性の高い $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が 2.1~3.2 の中で、2.5 が最も改質深さが得られたと報告しており、この理由として反応が穏やかであることを挙げている。改質深さはコンクリート表層に限られるため、けい酸塩系表面含浸材は、コンクリートの強度向上ではなく、通常は耐久性向上を目的として使用される[Tran *et al.* 2018; Baltaz *et al.* 2014]。

1.2.3 既往研究のまとめ

既往研究として、火災の高温加熱によるコンクリートの劣化と火災後の性能回復、けい酸塩系表面含浸材による劣化したコンクリートの改質について、既往研究と既存技術をレビューした。以下のようにまとめる。

- (1) コンクリートは、高温加熱を受けると、セメントペーストの水和物が脱水分解され劣化する。450°C以上では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は分解され、コンクリートは中性化する。
- (2) コンクリートの圧縮強度は受熱温度高いほど低下し、300°Cで 3/4 程度、500°Cで 1/2 程度となる。一方、ヤング係数の低下率は、圧縮強度よりも大きく、300°Cで 1/2 程度、500°Cで 1/4 程度となる。また、湿潤養生等の水分の供給により力学性能はある程度回復するが、受熱前の水準までは戻らない。
- (3) けい酸塩系表面含浸材は、コンクリート中の水酸化カルシウムと反応し、C-S-H ゲルを生成し、コンクリートを改質する。改質により、劣化因子の侵入抵抗性は向上し、改質範囲の強度は増加する。ただし、その改質深さは塗布面から数 mm である。
- (4) けい酸塩系表面含浸材による C-S-H ゲルの生成は、水酸化カルシウムを必要とするため、経年により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分解されたコンクリートへの補修効果は低減する。
- (5) けい酸塩系含浸材と水酸化カルシウムの反応が緩やかであれば、浸透深さは向上する可能性がある。

1.3 本研究の目的と内容

コンクリートは火害を受けると、力学性能や耐久性が著しく低下する。低下した性能は、湿潤養生等の水分供給によってある程度で回復するが、受熱前の水準には戻らない。既存の補修補修方法としては、表面含浸工法や表面被覆工法、ひび割れ注入工法などがあるが、補修範囲は限られる。そのため、火害を受けたコンクリートの力学性能や耐久性を回復させることは難しく、性能が要求値以下になった場合、劣化部ははつり取って打ち直すことが一般的である。また、劣化部がある範囲以上であれば、全面改修が行われる。

本研究は、けい酸塩系表面含浸材のコンクリート改質メカニズムに着目し、火害を受けたコンクリートを表層から内部にわたって改質し、力学性能と耐久性を回復させることが可能な補修技術を開発することを目的とした。

まず、けい酸塩系表面含浸材の主成分の1種であるけい酸リチウムに水酸化ナトリウムを添加することで、高浸透性を付与したけい酸塩系改質材（以下、改質材と称する。）を検討した。浸漬試験、化学分析および凝結試験によって、水酸化ナトリウムの適切な添加量や、添加による高浸透性付与のメカニズムを詳細に検討した。

次に、検討した高浸透性改質材を用いて、300～650℃で火害を模して加熱したコンクリート供試体の補修実験を行い、改質材の補修効果を検証した。また、実用化の検討として、改質材を簡易型珪硝酸リチウム内部圧入工法に適用し、ISO834 標準加熱曲線で加熱した大型供試体を補修し、補修範囲と補修効果について検討した。

さらに、火害以外への改質材の適用検討として、低品質のコンクリート供試体を改質材により改質し、その効果を検証した。

1.4 本論文の構成

本論文は、図-1.8 に示すように序章を含め、計6章から構成されている。

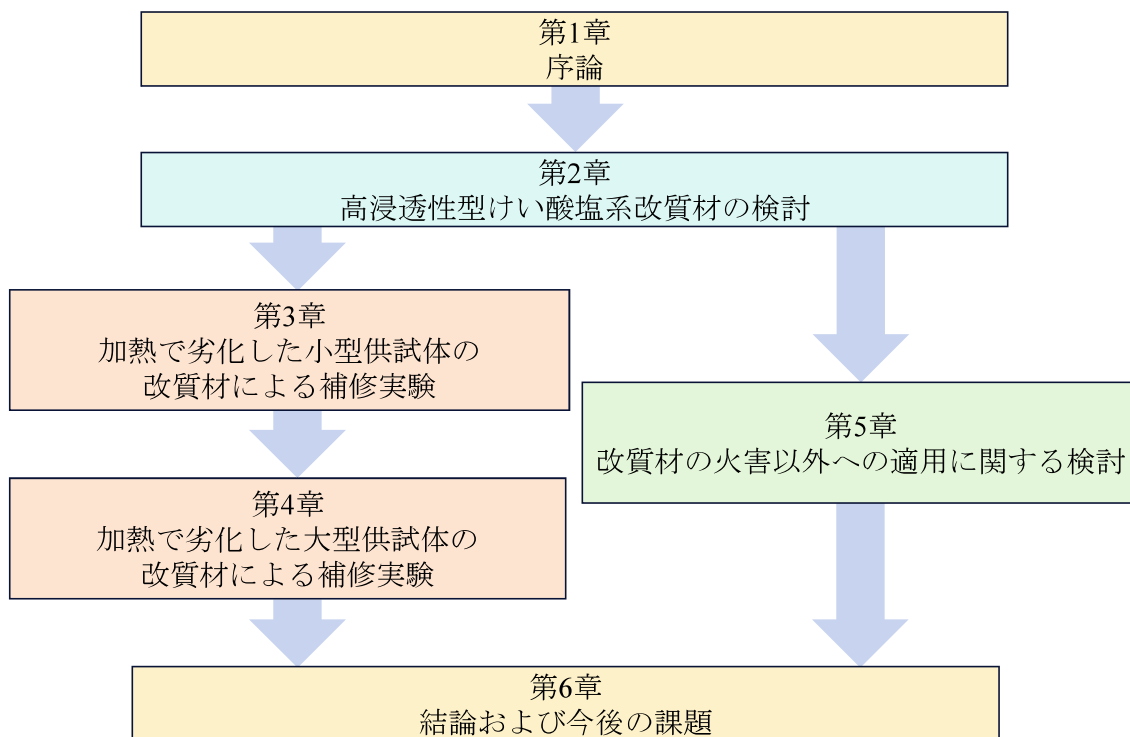


図-1.8 本論文の構成

また、各章の概要を以下に示す。

第1章 序論

コンクリートの劣化要因、国内の火災発生状況、火災後の診断・補修方法の現状および取り組むべき課題を整理した。また、コンクリートの改質材、火災後の性能回復方法について既往研究をレビューし、問題点を明らかにした。さらに、本研究の目的と内容、本論文の構成および各章の概要を述べた。

第2章 高浸透性型けい酸塩系改質材の検討

けい酸塩系表面含浸材の1種であるけい酸リチウムに、水酸化ナトリウムを添加した高浸透性とコンクリートの改質効果を有する改質材を検討した。改質材の適切な調合を明らかにするために、けい酸リチウムに添加する水酸化ナトリウムの量と、改質材のコンクリートへの浸透性の関係に着目して実験を行った。さらに、改質材とコンクリート中の水酸化カルシウムの反応に着目し、熱重量示差熱分析およびX線回折分析を行い、水酸化ナトリウムの添加による改質材の浸透性向上と改質機構を考察した。

第3章 加熱で劣化した小型供試体の改質材による補修実験

第2章で開発した改質材を用いて、火災を模して300～650℃で加熱した普通強度から高強度の5種類のコンクリート供試体の補修実験を行った。加熱前の強度、加熱温度、加熱後の冷却方法および養生方法を実験パラメータとし、改質材による補修がコンクリートの力学性能、中性化抵抗性および耐凍害性などに与える影響について考察を行った。

第4章 加熱で劣化した大型供試体の改質材による補修実験

改質材による火災を受けたコンクリートの補修技術の実用化を目的に、改質材を簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法に用いられる圧入工法に適用し、火災を模してISO834標準加熱曲線に準じて加熱した大型供試体の補修実験を行った。補修前後の性能比較（圧縮強度、中性化抵抗性、塩化物イオン浸透抵抗性など）を行い、補修効果と圧入工法への適用性を考察した。

第5章 改質材の火害以外への適用に関する検討

改質材の火害以外への適用可能性の検討として、日本建築学会建築工事標準仕様書・同解説（JASS5）を満たさない調合で作製したコンクリート供試体の改質を行い、改質前後の力学性能、中性化抵抗性、耐凍害性および体積変化などについて考察した。

第6章 結論および今後の課題

本研究で得られた知見をまとめるとともに、今後の課題について整理した。

参考文献

- Akca, A.H. and Özyurt, N : Effects of re-curing on residual mechanical properties of concrete after high temperature exposure, *Construction and Building Materials*, 159(2018), 540-552, 2018.
- Alonso, C. and Fernandez, L. : Dehydration and Rehydration Processes of Cement paste Exposed to High Temperature Environments, *Journal of Materials science*, 39(9), 3015-3024, 2004.
- Annerel, E. and Taerwe, L. : Assessment Techniques for the Evaluation of Concrete Structures After Fire, *Journal of Structural Fire Engineering*, 4(2), 123-129, 2013.
- Baltazar, L., Santana, J., Lopes, B. and Paula Rodrigues, M., Correia, J. R. : Surface skin protection of concrete with silicate-based impregnations: Influence of the substrate roughness and moisture, *Construction and Building Materials*, 70, 191-200, 2014.
- Catellote, M., Alonso, C., Andrade, C., Turrillas, X. and Campo, J. : Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction, *Cement and Concrete Research*, 34, 1633-1644, 2004.
- Chan, Y.N., Peng, G. F. and Anson, M. : Residual strength and pore structure of high-strength concrete and normal strength concrete after exposure to high temperatures, *Cement and Concrete Research*, 21(1), 23-27, 1999.
- Chang, Y. F., Chen, Y. H., Sheu, S. and Yao, G. C. : Residual stress-strain relationship for concrete after exposure to high temperatures, *Cement and Concrete Research*, 36(10), 1999-2005, 2006.
- Hager, I. : Behaviour of cement concrete at high temperature, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 61(1), 145-154, 2013.
- Harada, T., Takeda, J., Yamane, S. and Furumura, F. : Elasticity of concrete during and after heating at elevated temperatures, *Concrete for Nuclear Reactors, Detroit SP34, ACI Special Publication*, 377-406, 1972.
- Li, M., Qian, X. and Sun, W. : Mechanical properties of high-strength concrete after fire, *Cement and Concrete Research*, 34(6), 1001-1005, 2004.
- Li, Q., Li, G. and Yuan, G. : Effects of elevated temperatures on properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag as cementitious material, *Construction and Building Materials*, 35, 687-692, 2012.
- Nassif, A. : Post-fire full stress-strain response of fire-damaged concrete, *Fire and Materials*, 30(5), 323-332, 2006.
- Perko, J., Zarzuela, R., Garcia-Loderio, I., Blanco-Varela, M, T. and Mosquera, M. J. : The importance of physical parameters for the penetration depth of impregnation products into cementitious materials: Modelling and experimental study, *Construction and Building Materials*, 257, 119595, 2020.
- Poon, C.S., Azhar, S., Anson, M. and Wong, Y. : Comparison of the strength and durability performance of normal- and high-strength pozzolanic concretes at elevated temperature, *Cement*

and Concrete Research, 31(9), 1291-1300, 2001.

- ・ Souza, A. and Moreno, A. : The Effect of High Temperatures on Concrete Compression Strength, Tensile Strength and Deformation Modulus, *IBRACON Structures and Materials Journal*, 3(4), 432-448, 2010.
- ・ Tran, P. C., Kobayashi, K., Asano T. and Kojima, S. : Carbonation proofing mechanism of silicate-based surface impregnations, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 16(10), 512-521, 2018.
- ・ 安部武雄, 古村福次郎, 戸祭邦之 : 高温における高強度コンクリートの力学的特性に関する基礎的研究, 日本建築学会構造系論文集, 64(515), 163-168, 1999.
- ・ 市川博也, 河辺伸二, 岡田和寿, 小林竜平 : 粗骨材と細骨材に石灰石を用いたコンクリートの高温加熱後の力学的特性, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 1329-1330, 2010.
- ・ 一瀬賢一, 河辺伸二 : 高温加熱を受けた高強度コンクリートの圧縮強度の推定, 日本建築学会構造系論文集, 561, 17-21, 2002.
- ・ 一瀬賢一, 川口徹, 長尾覚博, 河辺伸二 : 高温加熱を受けた高強度コンクリートの強度回復, コンクリート工学年次論文集, 25(1), 353-358, 2003.
- ・ 大嶋俊一, 黒岩大地, 西野英哉, 宮里心一 : けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムモル比とモルタルの改質効果に関する検討, コンクリート工学年次論文集, 41(1), 1577-1582, 2019.
- ・ 大嶋俊一, 小池駿介, 西野英哉, 高島達行, 宮里心一 : けい酸塩系表面含浸材の含浸深さと改質層との相関性評価, 土木学会第 68 回学術講演会, V-384, 767-768, 2013.
- ・ 小野紘一, 太田 義和 : 委員会報告「コンクリート構造物の火災安全性研究委員会報告」, コンクリート工学年次論文集, 24(1), 9-18, 2002.
- ・ 加藤寛之, 小林康範, 西岡昌樹, 吉井直人, 徳永隼人, 水島颯 : 車両火災により火害を受けたトンネル覆工コンクリートの評価について, 令和 6 年度土木学会全国大会第 79 年学術講演会, VI-1045, 2024.
- ・ 金堀雄伍, 櫛原弘貴, 添田政司, 西嶋大貴 : けい酸塩系表面含浸材とカルシウム溶液を併用したコンクリートの品質改善に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, 37(1), 2015.
- ・ 黒岩大地, 宮里心一 : けい酸塩系表面含浸材の改質部における見掛けの拡散係数の推定方法の提案と発錆遅延期間の試算, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), 71(2), 2015.
- ・ 公益社団法人日本コンクリート工学会(JCI2024) : コンクリート診断技術' 24, 2024.3.
- ・ 高地透, 栗原哲彦 : 加熱時の昇温・降温状況がコンクリートの破壊力学パラメータに及ぼす影響, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), 67(4), 625-636, 2011.
- ・ 小林孝一, 岡島広樹, 浅野達夫, 小島信一 : けい酸塩系表面含浸材の Ca 系補助剤による性能向上に関する実験的研究, 土木学会第 70 回年次学術講演会, V-585, 1169-1170, 2015.

- ・ 近藤拓也, 宮里心一, 西野英哉, 横井克則: けい酸塩系表面含浸工を施工したモルタルのビッカース硬度分布に関する一考察, セメント・コンクリート論文集 73(1), 333-339, 2019.
- ・ 鈴木将充, Michael Henry, 加藤佳孝, 勝木太: 高温加熱を受けたモルタルの物理化学的性状に及ぼす再養生条件の影響, セメント・コンクリート論文集, 63(1), 148-154, 2009.
- ・ 総務省消防庁(FDMAa): 消防統計(火災統計)令和5年における火災の概要(概数)について, <https://www.fdma.go.jp/pressrelease/statistics/items/c96b0c49bbf5e9a3233bb1c749b3f42fcc3e8596.pdf> (閲覧日 2024年10月22日)
- ・ 総務省消防庁(FDMAb): 令和5年度消防白書, https://www.fdma.go.jp/publication/hakusho/r5/items/part7_section1.pdf (閲覧日 2024年10月22日)
- ・ 染谷望, 加藤佳孝: けい酸系表面含浸材の浸透機構および改質効果に関する基礎的検討, コンクリート工学論文集, 25, 181-189, 2014.
- ・ 高橋由奈, 近藤拓也, 宮里心一, 黒岩大地: けい酸塩系表面含浸材の劣化因子侵入阻止性に与えるカルシウム補助剤の効果について, コンクリート工学年次論文集, 42(1), 2020.
- ・ 竹田宣典, 江良和徳, 濱崎仁, 山口明伸, 田中博一: 既設コンクリート構造物の予防保全を目的とした維持管理の現状と提案, コンクリート工学, 59(10), 857-864, 2021.
- ・ 徳田弘: コンクリートの熱的性質, コンクリート工学, 22(3), 29-37, 1984.
- ・ 土木学会(JSCEa): 表面保護工法 設計施工指針(案), コンクリートライブラリー119, 2005.4.
- ・ 土木学会(JSCEb): けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案), 2012.8.
- ・ 土木学会(JSCEc): けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案), コンクリートライブラリー137, 2012.7.
- ・ 西田浩和, 横須賀, 松戸正士, 片寄哲務: 超高強度コンクリートの構造体強度と高温加熱後の力学的性質, コンクリート工学年次論文集, 26(1), 2004.
- ・ 日本建築学会(AIJa): 建物と火災診断および補修・補強 指針・同解説, 2015.2(第1版), 2024.2(第2版).
- ・ 日本建築学会(AIJb): 耐火性ガイドブック, 2017.2.
- ・ 櫛原弘貴, 武若 耕司, 松元 淳一, 前田 聡: ケイ酸塩系表面含浸材の浸透深さと浸透域でのコンクリート品質改善に関する基礎的研究, コンクリート年次論文集, 29(2), 2007.
- ・ 春畑仁一, 新井真: 粗骨材の種類が火災を受けたコンクリート表面の劣化評価に与える影響, GBRC, 42(1), 20-26, 2018.
- ・ 廣畑光生, 河辺伸二, 岡島達雄, 賀屋善行: 高温加熱後の高強度コンクリートの力学的性質, コンクリート工学年次論文報告集, 19(1), 625-630, 1997.
- ・ 本田義博, 大岡督尚, 藤巻敏之: 高強度コンクリートの耐火性能に関する実験的研究: その1 定常温の一軸試験, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 23-24, 1996.

- ・ 水野希典, 狛忠弘, 小林康範: トンネル内車両火災により損傷したトンネル覆工への対応について, 令和6年度土木学会全国大会第79年学術講演会, IV-1044, 2024.
- ・ 緑川猛彦, 竹田三弘, 小山田哲也, 阿波稔: 長期暴露試験における表面含浸材を塗布したコンクリートの塩化物イオン浸透性状, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), 67(3), 451-461, 2011.
- ・ 宮島英樹, 近藤拓也, 佃洋一, 宮里心一: 13年暴露したけい酸塩系表面含浸材の性能に関する一考察, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 15, 7-12, 2015.
- ・ 向井佑真, 小澤満津雄, 谷辺徹, 小林孝一: 火災劣化後のコンクリートの物質移動抵抗性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, 35(1), 2013.
- ・ 森田武, 西田朗, 山崎庸行: 高強度コンクリート (圧縮強度 120N/mm^2) の加熱後の残存強度特性, 日本火災学会研究発表会概要集, 338-341, 2000.
- ・ 山崎誠志, 西野英哉, 黒岩大地, 大嶋俊一: けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比が生成する C-S-H ゲルの構造に与える影響, コンクリート工学年次論文集, 41(1), 1583-1588, 2019.
- ・ 山本哲, 小澤満津雄, 鎌田亮太, 谷辺徹: 火災を受けたコンクリートのけい酸塩系表面含浸材による補修効果, コンクリート工学年次論文集, 38(1), 2016.
- ・ 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, 39(1), 643-648, 2017.
- ・ 吉村福次郎: 高温におけるコンクリートの力学的性質に関する研究 (その2), 日本建築学会論文報告集, 173, 17-24, 1970.
- ・ 李柱国, 李慶濤: 高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する研, 日本建築学会構造系論文集, 76(666), 1375-1382, 2011.
- ・ 李柱国, 流田靖博, 杉原大祐: 高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する実験的考察 その4. 気中再養生による凍結融解抵抗性の変化, 第69回セメント技術大会, 76-77, 2015b.
- ・ 李柱国, 流田靖博: 高温加熱を受けたコンクリートの再養生による性能変化と回復に関する研究-鉄筋の付着強度について, セメント・コンクリート論文集, 69(1), 371-378, 2015a.
- ・ 李柱国, 流田靖博: 高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する実験的考察 その6. 表面湿潤再養生後の耐凍害性 (普通コンクリート), 第70回セメント技術大会, 32-33, 2016a.
- ・ 李柱国, 流田靖博: 高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する実験的考察 その7. 表面湿潤再養生の耐凍害性 (高強度と高強度繊維コンクリート), 第70回セメント技術大会, 34-35, 2016b.
- ・ 李柱国: 高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する実験的考察 その5. ひび割

れの変化, 第 69 回セメント技術講演要旨, 115-116, 2015.

- ・ 渡辺晋吾, 五十嵐心一: けい酸塩系表面含浸材によるセメントペーストの微視的構造の変化, コンクリート工学年次論文集, 34(1), 1606-1611, 2012.

第2章 高浸透性型けい酸塩系改質材の検討

2.1 はじめに

けい酸塩系表面含浸材の主成分の 1 種であるけい酸リチウム水溶液に、水酸化ナトリウム（以下、NaOH と称す.）を添加して作製した改質材が、けい酸リチウム水溶液と比較してコンクリートへの浸透性が高いことを発見した[李 2023]. しかし、NaOH の添加による浸透性向上のメカニズムや、適切な添加量は明らかにされていない.

そこで、本章では、NaOH の添加量がけい酸リチウム水溶液のコンクリートへの浸透性に及ぼす影響について調べ、改質材の適切な調合を検討した. さらに、NaOH の添加がけい酸リチウム水溶液の浸透性を高めるメカニズムについて、コンクリート中の水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) とけい酸塩の反応に着目し、熱重量示差熱分析 (TG-DTA), X 線回折分析 (XRD) および凝結試験により考察した.

2.2 水酸化ナトリウムを添加したけい酸塩系改質材の浸透性

2.2.1 実験に用いた改質材の調合

実験に用いた改質材の調合を表-2.1 に示す. けい酸リチウム水溶液（表-2.2 に示す.）と NaOH 水溶液（10mol/L）および水を体積比 2 : 1 : 2 で混合したシリーズ 1.25 を基準に、けい酸リチウム水溶液の量を一定とし、けい酸リチウム水溶液中の Si と NaOH 中の Na のモル比 (Na/Si) が 0.25~1.75 となるように、NaOH と水の量を調整した. また、比較用にけい酸リチウム水溶液と NaOH 水溶液をそれぞれ単独で用いたシリーズも作製した. なお、一部のシリーズには NaOH の調整に粉体タイプの NaOH（JIS K 8576 適合品、純度 \geq 97%）を用いた. さらに、改質材の固形分率が浸透性に与える影響を検討するために、シリーズ 1.25 については固形分率が 30%となるように調整したシリーズ 1.25-30 も調製した. 固形分率は各溶液の固形分から算出した.

表-2.1 実験に使用した改質材の調合

シリーズ	成分 (wt.%)			性質		
	けい酸リチウム	NaOH	水	Na/Si モル比	固形分率 (%)	比重
0.00	41.98	-	58.02	0.00	9.66	1.084
0.25	41.98	1.40	56.62	0.25	11.05	1.098
0.50	41.98	2.79	55.23	0.50	12.45	1.113
0.75	41.98	4.19	53.83	0.75	13.85	1.129
1.00	41.98	5.59	52.43	1.00	15.24	1.146
1.25	41.98	6.99	51.03	1.25	16.64	1.163
1.75	41.98	9.78	48.24	1.75	19.44	1.202
NH only	-	6.99	93.01	-	6.99	1.075
1.25-30	75.68	12.59	11.73	1.25	30.00	1.413

表-2.2 実験に使用したけい酸リチウム

化学式	$\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ($n=3.7$)
成分・性質	SiO_2 (%) : 21.2 Li_2O (%) : 2.9 pH (25°C) : 10.7 比重 (25°C) : 1.208 粘度(N/mm ² ·s, 25°C) : 11.3

2.2.2 コンクリート供試体

コンクリートの圧縮強度が改質材の浸透に与える影響を検討するために、3種類の強度グレードのコンクリート供試体を実験に用いた。供試体の調合と圧縮強度を表-2.3に、使用材料を表-2.4に示す。なお、日本建築学会の基準[AIJ2022]によれば、G24供試体は普通コンクリート(圧縮強度 $F_c < 36\text{N/mm}^2$)、G43、G60供試体は高強度コンクリート($F_c \geq 36\text{N/mm}^2$)に分類される。実験は主にG24供試体を用いて行い、一部の実験でG43とG60供試体を用いた。実験に用いた供試体は、直径100mm×高さ200mmの円柱形または、100mm×100mm×400mmの角柱形とした。

供試体の作製方法は、コンクリートを打設した後1日後に脱型し、その後28日齢まで20°Cの環境下で水中養生を行った。水中養生後は20±3°Cの室内で試験まで保管した。なお、供試体打設日は一律ではないが、水中から取り出してから最低でも56日間は気中で保管したため、各シリーズの供試体の含水率は概ね一定と判断している。加熱は小型電気炉を用いて、図-2.1に示すように昇温速度2~3°C/分で炉内温度を650°Cまで上昇させ、そのまま

650°Cの温度を5時間維持した。加熱後は、供試体が室温と同程度になるまで炉内で自然冷却した。加熱時に供試体の内部温度は測定しなかったが、緩やかな昇温速度と5時間の維持時間は、供試体内部が目標温度に達するのに十分であると判断している。供試体加熱後は20±3°Cの室内で次の試験まで保管した。

表-2.3 実験に用いたコンクリートの調合と圧縮強度

シリーズ	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)							圧縮強度 (材齢 28 日) (N/mm ²)
		W	C	S-1	S-2	G-1	G-2	WR	
G24	68	164	241	276	643	1000	-	2.7	24.4
G43	53	164	309	265	618	-	919	4.08	42.7
G60	37	168	454	221	516	937	-	5.45	60.0

表-2.4 コンクリートの使用材料

記号	種類(タイプ)	骨材の粒度 (ブレン値)	密度 (g/cm ³)	粗粒率または実積率
W	地下水・上澄水	-	1.00	-
C	普通ポルトランドセメント	(3500cm ² /g)	3.15	-
S-1	砕砂 (流紋岩)	0-5mm	2.58	2.9 (粗粒率)
S-2	砕砂 (けい砂)	0-5mm	2.55	2.7 (粗粒率)
G-1	砕石 (輝緑岩)	5-20mm	2.81	60.6% (実積率)
G-2	砕石 (砂岩)	5-20mm	2.73	59.2% (実積率)
WR	AE 減水剤 (標準型)	-	-	-



図-2.1 加熱・冷却のレジューム

2.2.3 浸透性の評価方法

供試体加熱から7日後に試験を行った。まず、改質材に浸漬する前の供試体質量を測定した。その後、各シリーズの改質材に供試体を浸漬した。浸漬時間は72時間とし、浸漬中は容器をラップで密閉した。浸漬中の様子を写真-2.1に示す。浸漬後、供試体を取り出して表面についた溶液を布でふき取り、浸漬後の供試体質量を測定した。浸漬前後の質量変化から、質量増加率を式(2.1)により算出し、浸透の指標の一つとして用いた。

$$\text{質量増加率} = (\text{浸漬後の質量} - \text{浸漬前の質量}) / \text{浸漬前} \times 100 \quad \text{式(2.1)}$$

次に、供試体を万能試験機または乾式のコンクリートカッターで割裂または切断し、断面の色調変化から改質材の浸透深さを測定した。コンクリートに改質材が浸透すると色調が変化するため、供試体表面から色調が変化した部分までの距離を浸透深さとした。浸透深さは4点で測定し、その平均値を試験結果とした。

しかし、コンクリートの色調変化は改質材中の水分によるものであり、必ずしもコンクリートの改質に寄与する成分が浸透したことを意味しない。そこで、改質成分の浸透を把握するために、EDS搭載走査型電子顕微鏡による分析(SEM-EDS分析)およびICP発光分光分析(ICP-AES分析)により、Na、SiおよびLi元素の浸透状況を評価した。

SEM-EDS分析用のサンプルは、未加熱または650℃で加熱したG24供試体をシリーズ1.25の改質材に浸漬した後に採取した。サンプル採取位置は図-2.2に示すように、表層部(供試体表面から10mm以内)および中心部(供試体表面から30~50mm)とした。なお、サンプル採取にあたっては、可能な限り骨材を含まないセメントペースト部を選定した。採取したサンプルは樹脂に埋め込み、切断・研磨の処理を行い、分析用サンプルとした。作製した分析用サンプルを写真-2.2に示す。EDS分析は、NaとSi元素を対象とした。比較のため、水に72時間浸漬した同シリーズの供試体についても分析を行った。

ICP-AES分析用のサンプルは、未加熱のG24、G43供試体および650℃で加熱したG60供試体をシリーズ1.25の改質材に浸漬した後に採取した。サンプル採取位置は図-2.2に示すように、表層部(供試体表面から10mm以内)、中間部(供試体表面から10~30mm)および中心部(供試体表面から30~50mm)とした。採取したサンプルは150~300μmに粉砕し、液固比10で標準緩衝液(pH:4.01)と混合した後、28kHzで10分間超音波処理を行った。その後、ろ紙で濾過し、蒸留水で100倍に希釈したものを分析用サンプルとした。ICP-AESの検量線は、濃度0.05-10ppmとした。ICP-AES分析の分析対象は、LiとNa元素とした。



写真-2.1 浸漬による補修の様子

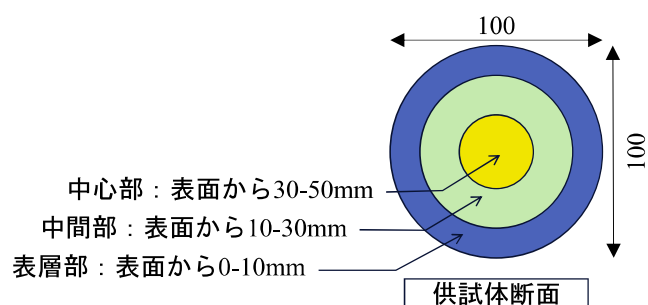


図-2.2 サンプル採取位置

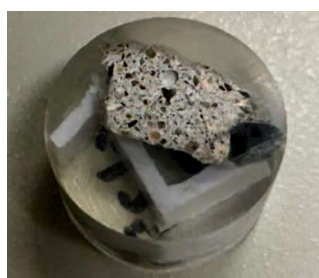


写真-2.2 SEM-EDS 分析用のサンプル

2.2.4 実験結果および考察

(1) 目視観察と質量変化

各調合の改質材に浸漬した供試体の断面写真を表-2.5 に、供試体の質量増加率を図-2.3 に示す。

未加熱の供試体において、けい酸リチウムを単独で使用したシリーズ 0.00 に浸漬した場合、浸透による色調の変化は見られず、質量増加率も低い値であった。このことから、改質材は供試体表層にとどまり、供試体内部に浸透しなかったと考えられる。一方で、NaOH を添加した Na/Si モル比が 0.25 から 1.75 のシリーズは、供試体の中心部まで浸透したことを確認できた。特に、Na/Si モル比が 1.00 から 1.75 のシリーズで顕著な色調の変化がみられた。質量増加率は、Na/Si モル比 0.25 から 0.75 は NaOH の添加量の増加に伴って増加したが、モル比 0.75 を超えるとほぼ一定となった。特に、Na/Si モル比が 0.75 から 1.75 の範囲にある場合、質量増加率は約 4%であり、比較用に水に浸漬した場合の増加率 (3.99%) と同等であることから、供試体内部は改質材で飽和したと考えられる。また、シリーズ 1.25 の改質材は、高強度の G43 供試体においても中心まで浸透したことが確認できた。固形分率が高いシリーズ 1.25-30 の場合、浸透による色調の変化は見られず、質量増加率も低いことから、Na/Si モル比が 1.25 であっても、固形分率が高くなると浸透性が低下することが分かった。また、未加熱供試体への浸透が確認できたことから、改質材は加熱によるひび割れだけでなく、コンクリートの細孔中に浸透することが可能であることが認められた。

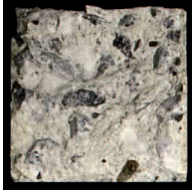




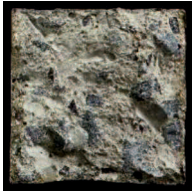


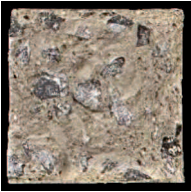

650°Cで加熱された供試体において、けい酸リチウムを単独で使用したシリーズ 0.00 に浸

漬した場合、G24 供試体では、表面（浸透面）から 15mm 程度、G43 供試体では約 10mm 程度の色調の変化が見られ、未加熱供試体の場合と比較して高い浸透性を示した。これは、高温受熱によってコンクリートが多孔質化したためであると考えられる[李ら 2015; 一瀬ら 2002]。ただし、供試体の中心までは浸透しておらず、依然として浸透性は低い。一方、NaOH を添加した Na/Si モル比が 0.25 から 1.75 の範囲にあるシリーズは、供試体中心部まで色調が変化し、質量増加率も高く、水浸漬の場合（9.95%）と同様の値を示した。未加熱供試体の場合と比較すると、シリーズ 0.25 やシリーズ 0.50 でも供試体中心部まで浸透したことから、コンクリートが加熱されている場合、NaOH 添加量が少量でも改質材はコンクリート内部に浸透できることが分かった。ただし、固体濃度が 30%であるシリーズ 1.25-30 では、未加熱の場合と同様に浸透性は低い。


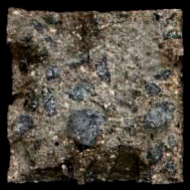


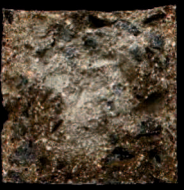


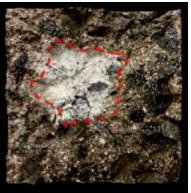
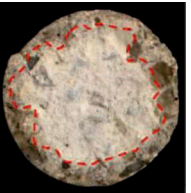

これらの結果から、改質材の固形分率が 20%以下で、NaOH の添加で Na/Si モル比が 0.75 以上になる場合、コンクリートの加熱の有無にかかわらず改質材は普通強度から高強度までのコンクリートの内部に浸透可能であることが分かった。

表-2.5 改質材に浸漬後の供試体断面

(a) 未加熱供試体 (G24 および G43 供試体)

シリーズ 0.00 (G24)	シリーズ 0.25 (G24)	シリーズ 0.50 (G24)	シリーズ 0.75 (G24)	シリーズ 1.00 (G24)
				
シリーズ 1.25 (G24)	シリーズ 1.75 (G24)	シリーズ 1.25- 30 (G24)	シリーズ NH- only (G24)	シリーズ 1.25 (G43)
				

(b) 650°C加熱供試体 (G24 および G43 供試体)

シリーズ 0.00 (G24)	シリーズ 0.25 (G24)	シリーズ 0.50 (G24)	シリーズ 0.75 (G24)	シリーズ 1.00 (G24)
				
シリーズ 1.25 (G24)	シリーズ 1.75 (G24)	シリーズ 1.25- 30 (G24)	シリーズ 0.00 (G43)	シリーズ 1.25 (G43)
				

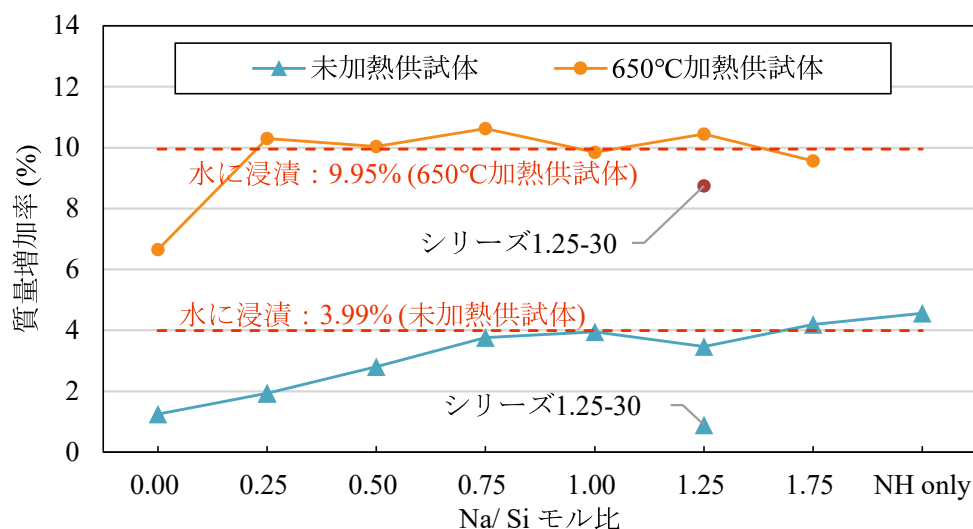


図-2.3 浸漬後の質量増加率 (G24 供試体)

(2) EDS 搭載走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) による元素分析

未加熱の G24 供試体から採取した各サンプルの 500 倍率の SEM 画像を図-2.4 に、EDS 分析の結果を図-2.5 に示す。なお、EDS 分析の測点は図-2.4 中に水色のクロスマーカーで示した。

Na 元素は、比較用として水に浸漬した供試体からは検出されなかった。Na は元々コンクリートに含まれるが、その量は微量であるため、EDS 分析の検出限界を下回ったと考えられる。一方、改質材（シリーズ 1.25）に浸漬した供試体からは、Na 元素が検出された。ただし、検出量は 1.00%以下と非常に少なく、測点によっては検出されなかった。Si 元素は、水および改質材に浸漬したどちらからも検出されたが、改質材に浸漬した供試体の検出量は、水に浸漬した供試体と比較して大きいことから、改質材が未加熱の供試体内部に浸透していると判断できる。サンプル採取位置による検出量の差は確認できなかった。

650°Cで加熱した G24 供試体から採取した各サンプルの 500 倍率の画像を図-2.6 に、EDS 分析の結果を図-2.7 に示す。Na 元素は水に浸漬した供試体でも検出されたが、改質材（シリーズ 1.25）に浸漬した供試体は、水に浸漬した供試体よりも高い Na 元素濃度を示し、表層部では 1.00～1.52%、中間部では 0.93～1.48%であった。Si 元素も水に浸漬した供試体より改質材に浸漬した供試体で多く検出された。サンプル採取位置による検出量の差は確認できなかった。

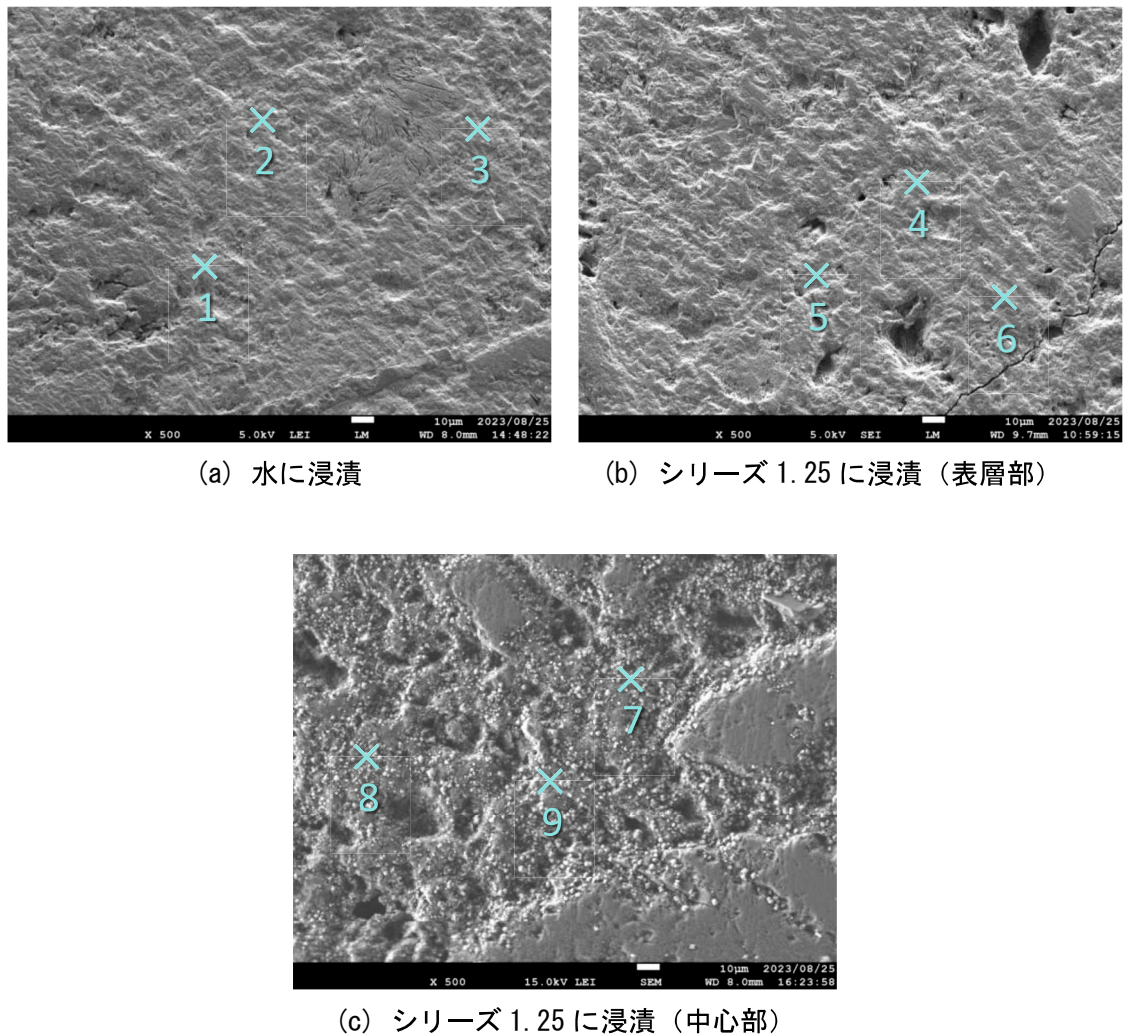


図-2.4 SEM 画像 未加熱供試体の EDS 分析位置 (G24 供試体)

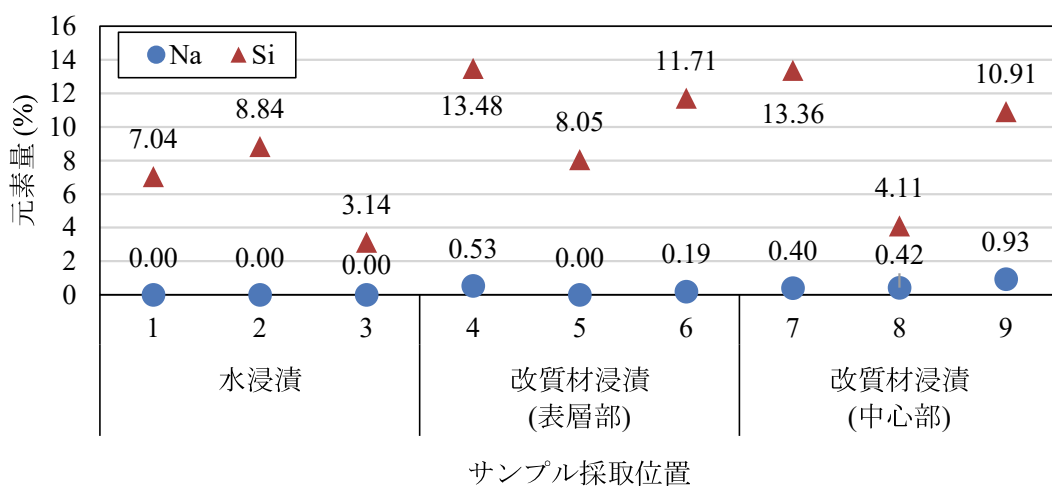
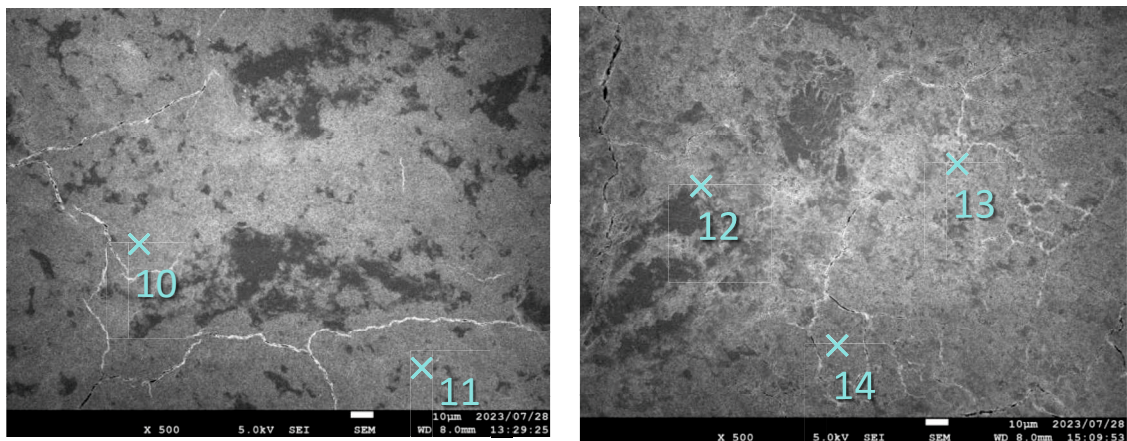
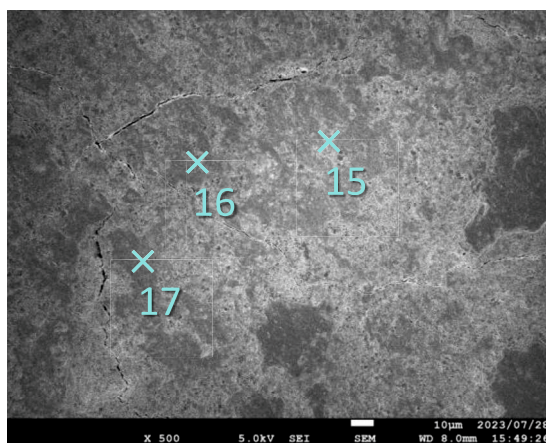


図-2.5 未加熱コンクリート供試体の元素分析結果 (G24 供試体, Na, Si 元素)



(a) 水に浸漬

(b) シリーズ 1.25 に浸漬 (表層部)



(c) シリーズ 1.25 に浸漬 (中心部)

図-2.6 650°C加熱供試体のEDS分析位置 (G24 供試体)

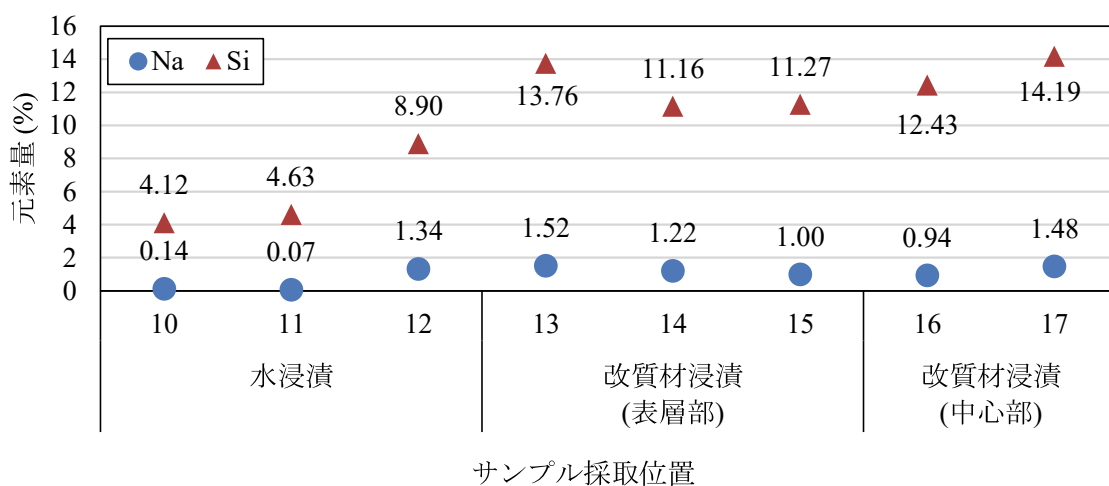


図-2.7 650°C加熱コンクリート供試体の元素分析結果 (G24 供試体, Na, Si 元素)

(3) ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) による分析

シリーズ 1.25 の改質材に浸漬した未加熱の G24, G43 供試体および 650°C で加熱した G60 供試体から採取したサンプルの ICP-AES 分析結果を図-2.8 に示す。なお、比較として改質材に浸漬させていない供試体についても分析を行い、Li と Na 元素は検出されない (5ppm 以下、分析誤差の範囲内) ことを確認している。

Li 元素と Na 元素の検出量は、各サンプル採取位置において同様の傾向を示した。ただし、Na 元素の検出量は Li 元素よりも多い。これは、改質材に含まれる Na が Li 量よりも多いためであると考えられる。両元素は、加熱の有無に関わらず改質材に浸漬したコンクリートの表面部や中心部から採取したサンプルで検出された。このことから、改質材は、加熱の有無に関わらず浸漬によりコンクリート内部まで浸透できることが認められた。しかし、未加熱の供試体においては中心部、すなわち表面 (浸透面) からの距離が大きくなるほど Li 元素の検出量は減少した。したがって、浸漬による補修方法は、未加熱の供試体に対しては十分な量の改質材を供給できない可能性がある。また、G24 と G43 供試体は Li 元素の検出量が中間部と中心部でほとんど同じであることから、コンクリートの圧縮強度が 24N/mm² から 42N/mm² までの範囲の場合、コンクリートの強度が改質材の浸透性に与える影響はほとんどないことが分かった。一方、650°C で加熱した G60 供試体の Li 元素の検出量は、サンプル採取位置による違いは少ない。これは、加熱によってコンクリートにひび割れが発生して多孔質化したため、コンクリート表層から内部まで同等に改質成分が浸透したためである。つまり、コンクリートの劣化度が高いほど改質材の浸透性は高い。

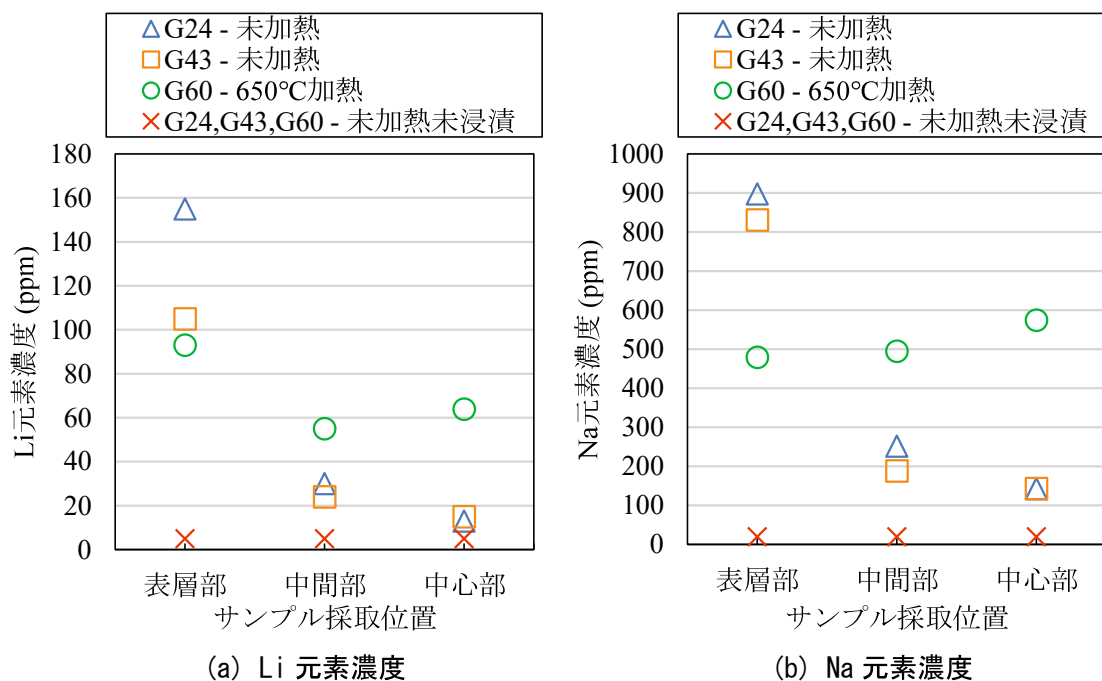


図-2.8 各サンプルの元素溶出濃度 (ICP-AES 分析)

2.3 水酸化ナトリウムを添加したけい酸塩系改質材の高浸透性メカニズム

2.3.1 実験概要

NaOH を添加した改質材の高浸透性メカニズムを明らかにし、NaOH の適切な添加量を検討するために、既往研究[金ら 2016]を参考にして実験を行った。改質材とコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応を模擬するために、硬化セメントペーストを粉砕した粉末または、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末と、NaOH の添加量をパラメータとした改質材を混合してサンプルを作製し、示差熱重量分析 (TG-DTA) および X 線回折分析 (XRD) を用いて、サンプルの経時反応および結晶構造を分析した。なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末は、硬化セメントペースト粉末の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の水和物による影響を観察するために用いた。

2.3.2 サンプルの作製

各サンプルの調合を表-2.6 に示す。サンプルは、使用した粉体によって以下の 3 つのシリーズに分類した。

- ・ cp シリーズ：セメントペースト硬化体の粉末（以下、cp 粉末と称す。）を用いた。
- ・ p650 シリーズ：cp を 650°C で 3 時間加熱したもの（以下、cp650 粉末と称す。）を用いた。
- ・ ch シリーズ： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 試薬（純度 $\geq 96\%$ 、以下、ch 粉末と称す。）を用いた。

cp 粉末は普通ポルトランドセメントと水道水を水セメント比 50% で混合した後、60°C で 14 日間の封緘養生を行った。その後、ハンマーで粗粉砕し、ボールミルでブレン値 3000cm²/g 程度まで微粉砕して作製した。改質材は、けい酸リチウム水溶液（表-2.2）に、Na/Si モル比が 0.00~2.25 となるように NaOH（JIS K 8576 適合品、純度 $\geq 97\%$ ）を添加して調合した。

粉体と改質材の混合比は、シリーズ cp-1.25 を基準に、混合時に均一なペースト状になる適切な割合を事前実験で確認して設定した。cp シリーズと ch シリーズは粉体に含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の Ca と改質材中の Si の Ca/Si モル比を統一し、cp シリーズと cp650 シリーズは混合比を統一した。ここで、cp および cp650 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量は、TG-DTA 分析により 400°C から 500°C の範囲の質量減少量から、式 (2.2) を用いて算出した。TG-DTA 分析の測定装置は STA2500 (NETZSCH) を使用し、標準物質に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 N_2 雰囲気、10°C/min で 1020°C まで上昇させて測定した。

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{weight loss}(\%) \times \frac{\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1\text{mol}[\text{g/mol}]}{\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{mol}[\text{g/mol}]} \quad \text{式 (2.2)}$$

表-2.6 粉体ペーストと溶液の混合比率

サンプル	混合比 (mass %)			モル比 ^{※1}	
	粉体	改質材の調合			
		けい酸リチウム	NaOH	Na/Si	Ca/Si
cp-0.00	100.00 (cp)	59.06	0.00	0.00	1.41
cp-0.25			1.97	0.25	
cp-0.50			3.93	0.50	
cp-0.75			5.90	0.75	
cp-1.00			7.86	1.00	
cp-1.25			9.83	1.25	
cp-1.75			13.76	1.75	
cp-2.25			17.69	2.25	
cp-NH			水: 45.48 ^{※2}	9.83	
ch-0.00	100.00 (ch)	287.51	0.00	0.00	1.41
ch-0.25			9.57	0.25	
ch-0.50			19.14	0.50	
ch-0.75			28.71	0.75	
ch-1.00			38.28	1.00	
ch-1.25			47.85	1.25	
ch-1.75			66.98	1.75	
ch-2.25			86.12	2.25	
ch-NH			水 : 221.38 ^{※2}	47.85	
cp650-0.00	100.00 (cp650)	59.06	0.00	0.00	0.88
cp650-0.25			1.97	0.25	
cp650-0.50			3.93	0.50	
cp650-0.75			5.90	0.75	
cp650-1.00			7.86	1.00	
cp650-1.25			9.83	1.25	
cp650-1.75			13.76	1.75	
cp650-2.25			17.69	2.25	
cp-NH			水 : 45.48 ^{※2}	7.86	

[注] ※1 Na/Si : NaOH 中の Na およびけい酸リチウム中の Si モル比.

Ca/Si : 粉体中の Ca およびけい酸リチウム中の Si モル比.

※2 Na/Si モル比が 1.25 のシリーズのけい酸リチウムに含まれる水と同量とした.

2.3.3 測定項目と方法

(1) 熱重量示差熱分析 (TG-DTA 分析)

TG-DTA 分析による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存量の定量分析は、前述したセメントペースト硬化体粉末の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の測定と同様の方法で行った (式 (2.2)). 改質材と粉体の反応による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費 (式 (1.1)) の経時変化を評価するために、改質材と粉体を混合してから 10 分, 3 時間, 6 時間, 24 時間, 7 日経過後に、一般社団法人セメント協会の「セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討」[JCASSOC2008]を参考に、混合物をアセトンに浸漬して反応を停止させた (写真-2.3). その後、吸引ろ過 (写真-2.4) を行い、乾燥炉を用いて 60°C で 2 時間乾燥させた後、すり鉢で微粉碎したものを分析用サンプル (写真-2.5) とした. ただし、 NaOH を単独で使用したシリーズ ch-NH を用いた混合物は、硬化しなかったため、アセトンで反応を停止させた後、 105°C で乾燥を行った. 作製したサンプルは、測定まで PE 製の容器に密封して保管した.

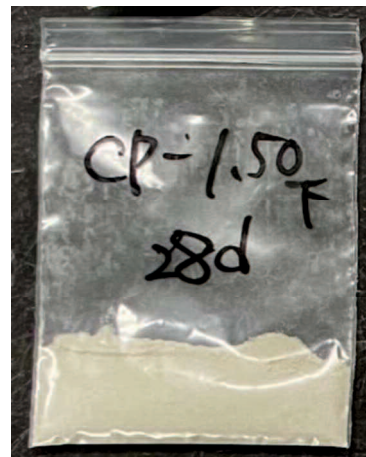
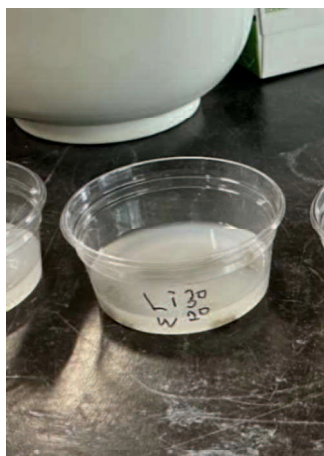


写真-2.3 アセトン浸漬の様子 写真-2.4 吸引ろ過の様子 写真-2.5 分析用サンプル

(2) X線回折分析 (XRD 分析)

TG-DTA 分析で用いた反応時間 7 日の硬化ペーストを用いて、結晶化合物を XRD 分析で分析した. XRD 分析は粉末法で行い、測定は SmartLab 9kW (Rigaku 社製) を用いた. 測定条件は、 $\text{CuK}\alpha$ 線、管電圧 45kV 、管電流 200mA 、走査速度 $10.00^\circ/\text{分}$ であった.

(3) 貫入試験

粉体と改質材の混合物の凝結時間を測定するために、JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) に従って貫入試験を行った. 実験の様子を写真-2.6 に示す. 試験サンプルの調合は表-2.6 の cp および cp650 シリーズとした. 貫入試験は、直径 3mm の終結用標準針を使用し、サンプル容器の直径は 60mm 、サンプルの厚さは 30mm とした. 改質材と粉末を混合後、10 分ごとに針の貫入位置をずらして貫入試験を行い、貫入深さが 0mm になるまでの経過時間を凝結時間とした.



写真-2.6 貫入試験の様子

2.3.4 実験結果

(1) 重量示差熱分析 (TG-DTA 分析)

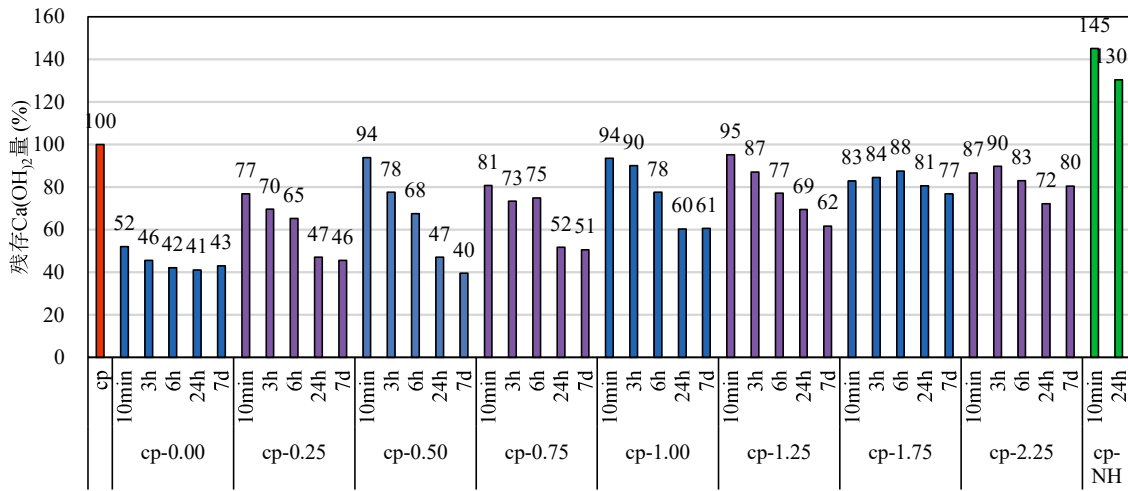
各サンプルの TG-DTA 分析により算出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の残存率を図-2.9 に示す. なお, 図中の 100% は, 改質材と混合前の粉体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量である.

cp シリーズの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率を図-2.9(a) に示す. NaOH を添加していないシリーズ cp-0.00 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率は, 粉体と改質材の混合から 10 分後には 52% まで減少し, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が急激に消費されたことを示した. その後は経時とともに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は徐々に減少するものの, 混合から 7 日後でも 43% であることから, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費する反応のほとんどは混合からはじめの 10 分以内に発生したと言える. 一方, NaOH を添加したシリーズ cp-0.25~2.25 は, 混合から 10 分後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率は 77~95% であり, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少はシリーズ cp-0.00 と比較して緩やかに進行した. Na/Si モル比の違いによる影響としては, シリーズ cp-0.25 は他のシリーズと比較して 10 分後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率が 77% と, 僅かに少ない. また, シリーズ cp-1.75 およびシリーズ cp-2.25 は, 混合から 7 日後でも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率は, それぞれ 77% および 80% と高いままであり, NaOH のみを用いたシリーズ cp-NH は 100% を超えた. この原因として高濃度の NaOH がセメントの水和物から Ca^{2+} を溶出させることが考えられる. この現象は金ら[2016]によっても報告されており, セメント水和物の影響を排除したシリーズ ch-NH の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率が 100% を超えていないことから裏付けられる.

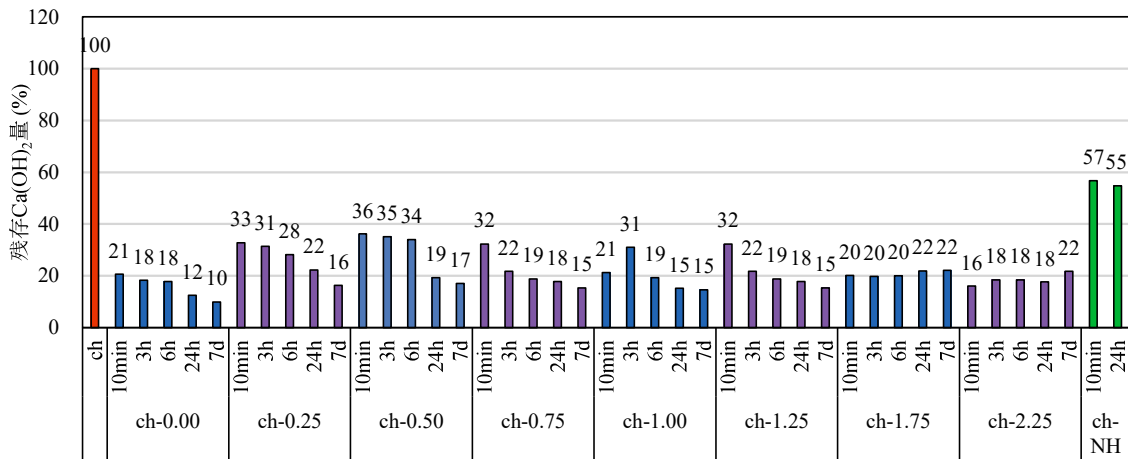
ch シリーズの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率を図-2.9(b) に示す. ch シリーズの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率は cp シリーズと同様の傾向を示したが, 全体的な傾向として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率は, cp シリーズよりも小さい. これは, ch シリーズの場合, 混合後直ぐに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と改質材が接触するのに対し, cp シリーズは, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がセメント水和物内に分布しており, けい酸リチウムと接触するまでに時間がかかるためであると考えられる. シリーズ ch-1.75 およびシリーズ ch-2.25 では, cp シリーズと同様に, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少は 10 分から 7 日間にわたってほとんど変化がなかった.

cp650 シリーズの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率を図-2.9(c) に示す. NaOH を添加した場合, Na/Si モル

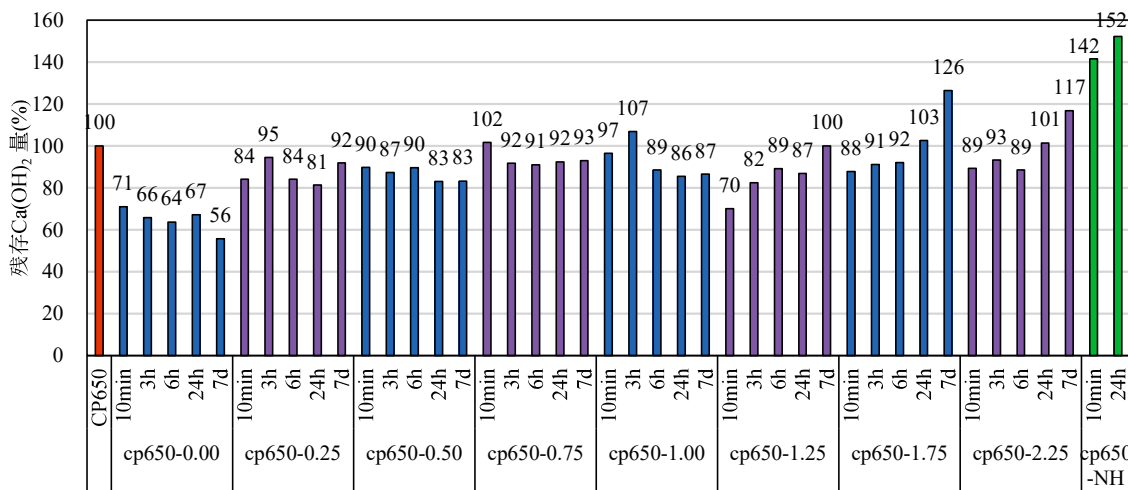
比の増加に伴い、 Ca(OH)_2 残存率の変化について一定の傾向は見られなかった。また、シリーズ cp-650-1.25～2.25 において、反応時間が 10 分以上では、 Ca(OH)_2 残存率のパターンが cp シリーズや ch シリーズとは異なり、反応時間とともに増加した。その原因については 2.3.5 節に考察する。



(a) cp シリーズ



(b) ch シリーズ



(c) cp650 シリーズ

図-2.9 各シリーズの残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の経時変化 (TG-DTA 分析)

(2) X線回折分析

cp シリーズと cp650 シリーズの X 線回折分析結果をそれぞれ図-2.10(a)(b)に示す。改質材と混合していない cp 粉末と cp650 粉末を比較すると、cp650 粉末は Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) のピークや、C-S-H ゲルを示す 29.2° 付近のハローピークは低い。また、cp シリーズのサンプルからは AFm (モノサルフェート) が確認できるが、cp650 シリーズからは消失し、代わりに $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が確認できる。AFm の存在は、セメント中の C_3A または C_4AF の水和反応により、反応初期に AFt (エトリンガイト) が生成され、その後 AFm に転化するためである。また、Gijbels *et al.* [2020]は、 2mol/L 以上の NaOH の存在下では、AFt は消失し、AFm 相および非晶質アルミニウム水酸化物に置き換わると報告している。cp650 シリーズにおける AFm の消失は、C-S-H ゲルおよび $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が 650° の加熱により分解したことを示している。

NaOH を単独で用いたシリーズ cp-NH および cp650-NH では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは増加したが、cp 粉末および cp650 粉末と比較して、CC ピークは低下した。また、前述のように cp650 シリーズからは AFm は消失した。これは、NaOH が C-S-H ゲルの分解を引き起こし、分解した AFm の再水和を妨げて Ca^{2+} イオンを溶出させ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を再形成したことを示している。

けい酸リチウムを単独で用いたシリーズ cp-0.00 や cp650-0.00 は、改質材と混合していない cp 粉末や cp650 粉末と比較して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは低く、C-S-H ゲルを示す 29° 付近のハローピークは高い。このことから、けい酸リチウムと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が反応して C-S-H ゲルを生成したと判断できる。

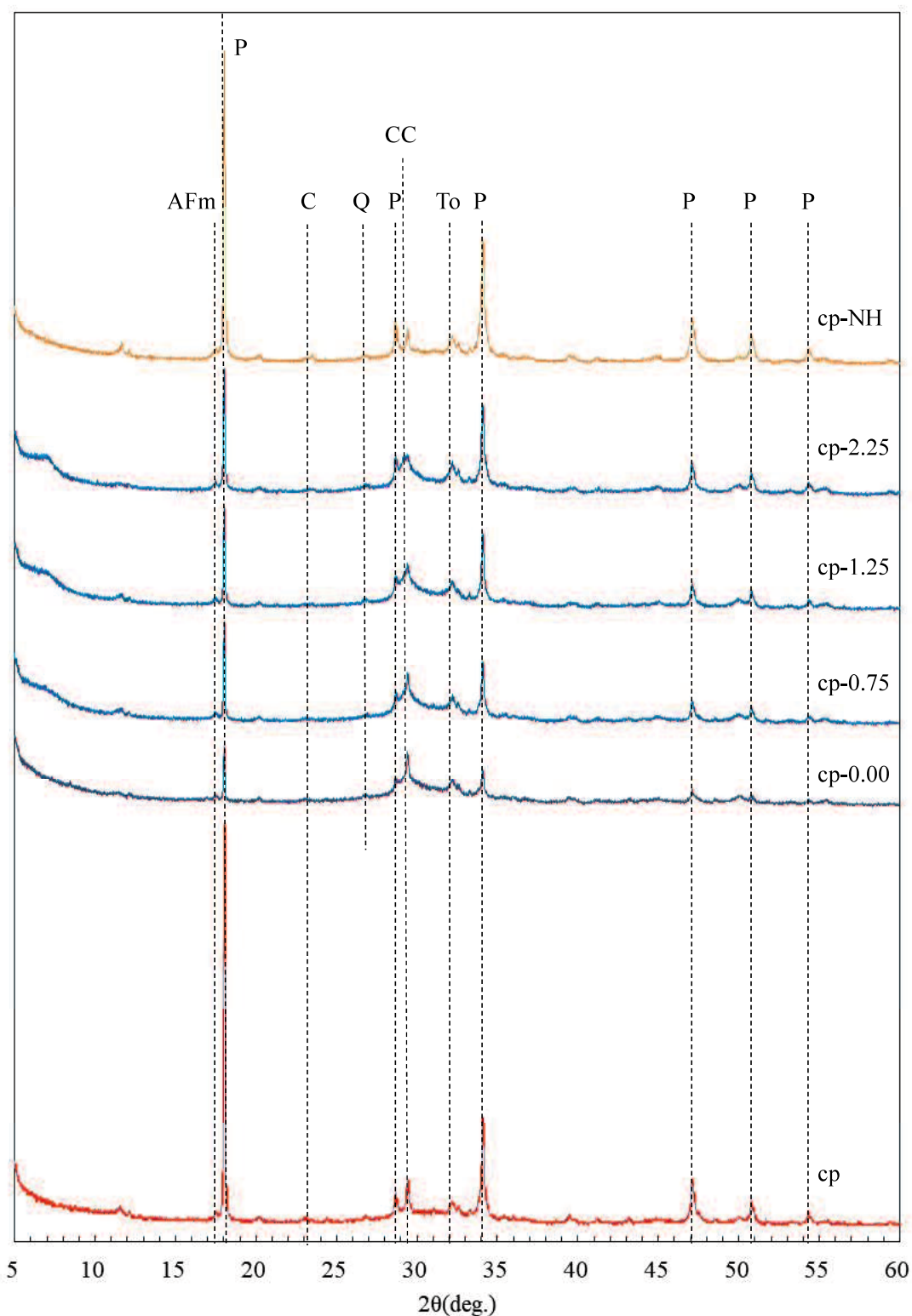
一方、けい酸リチウムに NaOH を添加したシリーズ cp-0.75~2.25 および cp650-0.75~2.25 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは、けい酸リチウムを単独で用いたシリーズ cp-0.00 および cp650-0.00 サンプルよりも高く、Na/Si モル比が増加するにつれてピークは増加した。C-S-H ゲルを示すハローピークに着目すると、シリーズ cp-0.75~2.25 は cp-0.00 と同等で、シリーズ cp650-0.75~2.25 は cp650-0.00 より僅かに高い。このことから、NaOH がけい酸リチウムに添加されている場合でもけい酸リチウムと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は反応したと判断できる。

シリーズ cp650-0.75~2.25 では、Na/Si モル比が増加するにつれて 18° および 34° 付近の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが増加したが、cp650-NH で観察された 28.8° 付近の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークはほとんど見られなかった。また、cp650-0.00 は C-S-H/ CaCO_3 のピークが低く、一方で Ca/Si 比が低い C-S-H を示す Tobermorite や $\beta\text{-C}_2\text{S}$ のピークは高い。しかし、シリーズ cp650-0.75~2.25 では、Na/Si モル比が増加するにつれて Tobermorite や $\beta\text{-C}_2\text{S}$ のピークが低下した。この理由は明らかではないが、NaOH の存在が Tobermorite や $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を減少させ、これによりけい酸リチウム水溶液の浸透が容易になると推測している。

ch シリーズの X 線回折分析結果を図-2.10(c)に示す。改質材と混合していないシリーズ ch は、当然ながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークのみを示した。一方、シリーズ ch-0.00 は 29° 付近に C-S-H ゲルを示すハローピークが見られ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークはシリーズ ch よりも低い。これは、cp シリーズや cp650 シリーズと同様に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とけい酸リチウムが反応したことを示

している。

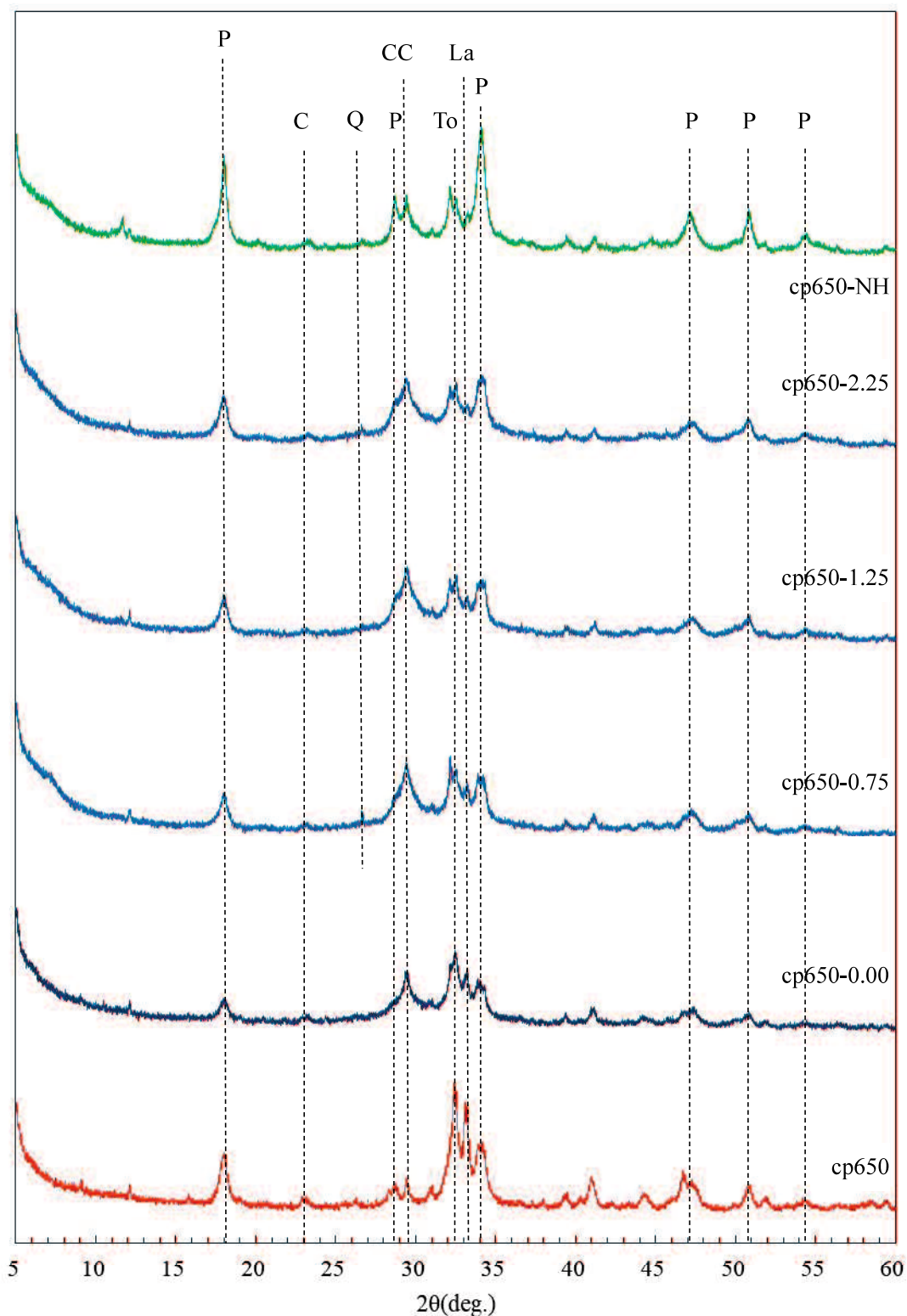
NaOH を添加した ch-0.75~2.25 は、Na/Si モル比が増加するにつれて、29°付近の C-S-H ゲルを示すハローピークは低下し、Ca(OH)₂ とけい酸リチウム間の反応が減少したことを示した。特に、Na/Si モル比の高いシリーズ ch-1.25 および ch-2.25 では 17°付近に Sodium calcium silicate が検出された。これにより、シリーズ ch-0.75 と比較して多くの Ca²⁺が消費されたと考えられる。また、ch-2.25 サンプルでは、Sodium calcium silicate に加えて γ -C₂S, Tobermorite, CaCO₃ が検出された。これらの複雑な反応により、より多くの Ca(OH)₂が消費されたと考えられる。結果として、ch-2.25 サンプルの 18°および 34°での Ca(OH)₂ のピークは ch-0.75 および ch-1.25 よりも低い。これは、図-2.9 に示す結果と一致する。cp シリーズや cp シリーズでは検出されなかった Sodium calcium silicate および γ -C₂S が、ch シリーズで検出されたのは、ch シリーズのサンプル中に含まれる改質材の量が、cp および cp650 シリーズと比較して多いためであると考えられる。



[注] P: Portlandite, $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$; Q: Quartz, (SiO_2) ; To: Tobermorite, C-S-H; CC: C-S-H/ CaCO_3
 C: Calcite, CaCO_3 ; La: $\beta\text{-C}_2\text{S}$

(a) cp シリーズ

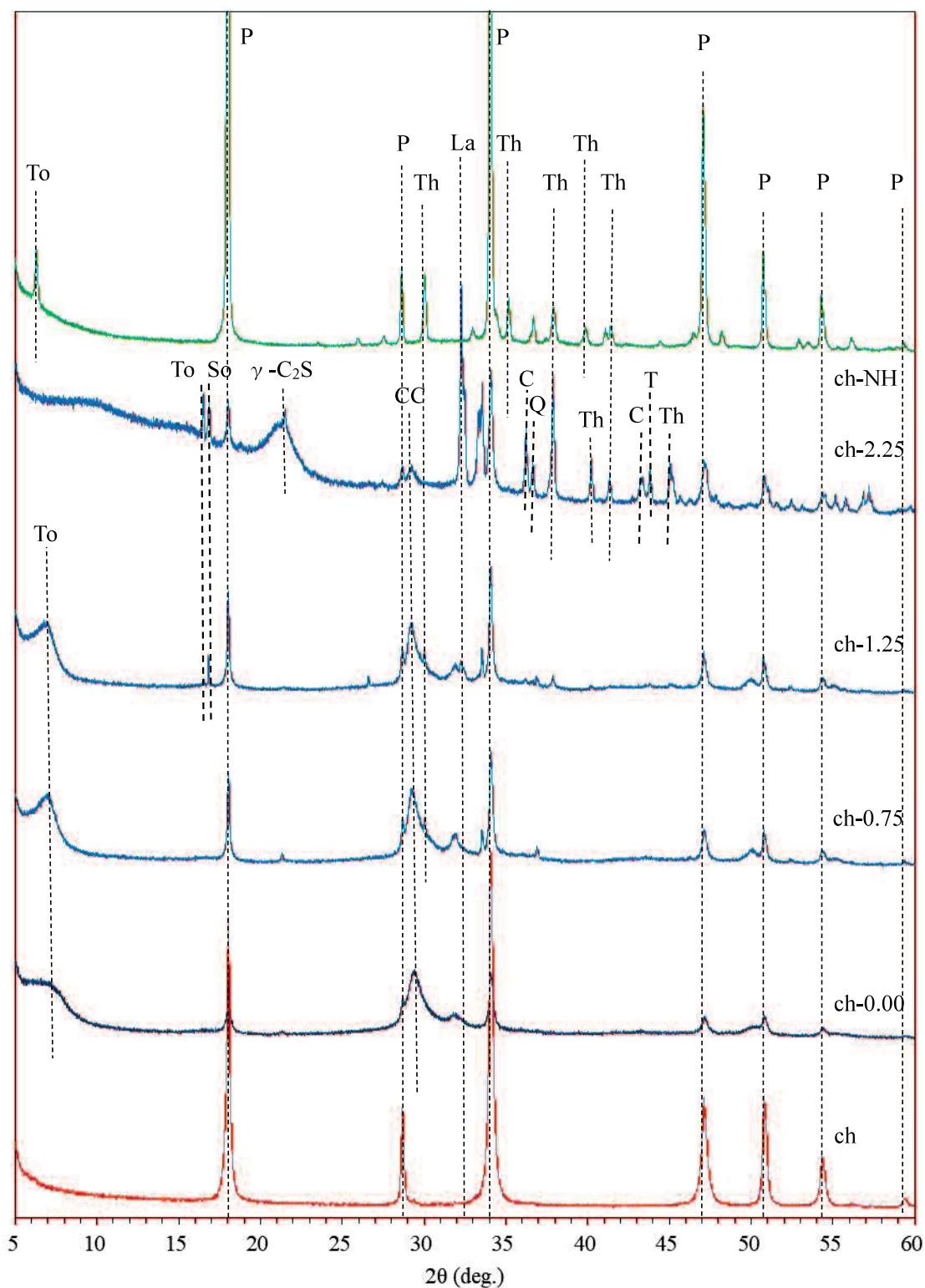
図-2.10 X線回折分析結果



[注] P: Portlandite, $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$; Q: Quartz, (SiO_2) ; To: Tobermorite, C-S-H; CC: C-S-H/ CaCO_3 ; C: Calcite, CaCO_3 ; La: $\beta\text{-C}_2\text{S}$

(b) cp650 シリーズ

図-2.10 X線回折分析結果



[注] P : Portlandite, (Ca(OH)₂); To: Tobermorite, C-S-H, Th: Na₂CO₃(H₂O), C: Calcite, CaCO₃
 So: Sodium calcium silicate, N-C-S-H; Q: Quartz, SiO₂; CC: C-S-H/Calcite; La: β-C₂S

(c) ch シリーズ

図-2.10 X線回折分析結果

(3) 凝結時間

各混合物の凝結時間（終結）の試験結果を図-2.11に示す。NaOHを添加していないシリーズ cp-0.00 および cp650-0.00 は、改質材と粉末の混合中に硬化したため、凝結時間 0 分とした。つまり、加熱の有無によらず、NaOH を添加しない改質材の反応速度は非常に速い。一方、NaOH を添加した場合、混合直後には硬化せず、cp-0.00 および cp650-0.00 と比較して凝結時間は長い。

NaOH の添加量に着目すると、Na/Si モル比が増加するにつれて、加熱の有無に関わらず、Na/Si モル比が 0.75 までは、NaOH の添加量の増加にともなって凝結時間は延長した。それ以上の Na/Si モル比では、NaOH の添加量の増加にともなって凝結時間は短縮した。Na/Si モル比が 0.25 から 1.25 の範囲では、同じ Na/Si モル比の場合であっても、シリーズ cp650 はシリーズ cp よりも長い凝結時間を示した。特に、cp650 粉末を使用したサンプルは、Na/Si モル比が 0.50 および 0.75 のとき、凝結時間（終結）が 300 分を超えた。これは、cp650 粉末を使用した混合物の Si/Ca モル比が、cp 粉末を使用したサンプルより小さいためであると考えられる。

これらの結果によって、けい酸リチウム水溶液中の Si^{4+} と硬化セメントペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 間の反応が、NaOH の添加によって遅延する一方、NaOH の添加量が過多の場合、遅延効果が減少することが分かった。

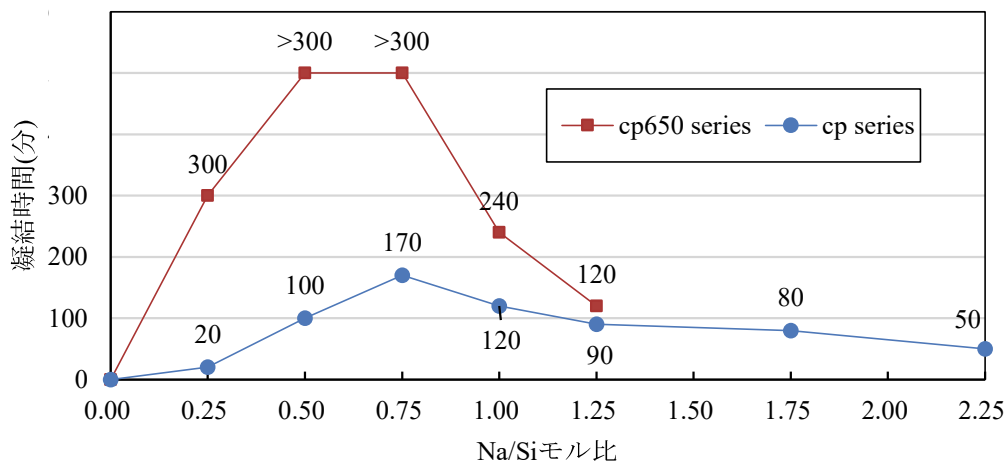


図-2.11 硬化セメントペースト粉末と改質材の混合物の凝結時間（終結）

2.3.5 実験結果の考察

Pallagi *et al.*[2012]は、25°Cの環境で 12.5mol/L までの NaOH 水溶液中における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度を調べ、NaOH 水溶液中における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度は、NaOH の濃度が高くなるほど徐々に低下すると報告している。本実験においても、反応初期は NaOH の添加によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度が低下し、硬化セメントペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末と、けい酸塩の反応が減少したと考えられる。そのため、TG-DTA の結果 (図-2.9 参照) においては、NaOH を添加していないシリーズ cp-0.00 や ch-0.00 と比較して、NaOH を添加したシリーズの混合後 10 分の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の残存率は高い。その後、時間の経過とともに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は徐々に溶け出し、けい酸リチウムと反応した。

XRD 分析の結果 (図-2.10 参照) も同様で、cp シリーズおよび cp650 シリーズにおいて、NaOH を添加したシリーズは、NaOH を含まないシリーズと比較して強い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークを示した。また、Na/Si モル比が増加すると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークも増加した。Na/Si モル比が 0.75 以上の場合、cp や cp650 粉末とけい酸リチウム間の反応は遅延し、凝結時間は長くなる (凝結試験の結果、図-2.11 参照)。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とけい酸リチウム間の反応が少ないほど、けい酸リチウムが浸透する時間が長くなり、その結果、浸透深さは増加すると考えられる。また、NaOH の添加によりセメントペースト部の細孔溶液の pH が上昇し、エトリンガイトの溶解度が増加する。Bizzozero *et al.*[2014]や Alahrache *et al.*[2016]は、細孔液中の pH が高くなるとエトリンガイトが不安定化することを報告している。また、C-S-H ゲルも高アルカリ環境下で分解し、Quartz や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成することが報告されている [Martinez-Ramirez *et al.*2001a, b; Walker *et al.*2016]。XRD 分析の結果 (図-2.10 (a) (b)) に示したように、Quartz は cp-xx および cp650-xx サンプル (xx>0.00) から検出された。これは、NaOH の高アルカリ性により C-S-H ゲルが再構成され、シリケート鎖が短縮されたためであると考えられる [Yan *et al.*2022]。 Na^+ のような小さなイオンは、C-S-H ゲルの層間からカルシウムを溶出させ、カルシウムがナトリウムに置き換わる。このカルシウムの溶出により、Si 四面体の重合が進行し、C-S-H ゲルの三重鎖構造 (dreierketten units) で $[\text{SiO}_4]^{4-}$ の Q^3 および Q^4 サイトが増加する [Liu *et al.*2022; Masoumi *et al.*2019; Sugiyama 2008]。そのため、C-S-H ゲルはより安定した Tobermorite に変化し、Ca/Si 比が低下することが報告されている [Trapote-Barreira ら 2015]。Kurumisawa *et al.*[2013]も、C-S-H ゲルの Ca/Si 比が低下し、シリケート重合が進行することで C-S-H ゲルの構造変化が起こることを報告している。

本実験においても、NaOH を添加したシリーズからは、NaOH を添加していないシリーズより多くの Tobermorite が検出された。また、シリーズ ch-1.25 および ch-2.25 からは Sodium calcium silicate が検出された。このため、C-S-H ゲルの変質またはエトリンガイトの分解による Ca^{2+} の溶出によって、シリーズ cp-NH および cp650-NH は、それぞれ cp や cp650 粉末よりも高い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークを示した。NaOH 濃度が高いほど、エトリンガイトおよび C-S-H ゲルの分解は多いため、NaOH による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とけい酸リチウム間の反応抑制に加え、高濃度の NaOH によるエトリンガイトおよび C-S-H ゲルの分解が、cp-1.75 および cp-2.25

サンプルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率が時間経過とともにほとんど変化しなかった理由でもある。また、cp650 シリーズにおいては、cp-xx (xx>0.00) の場合、29°付近の C-S-H ゲルを示すピークが cp-0.00 と比較して高いことから、エトリンガイトおよび C-S-H ゲルの分解により放出された Ca^{2+} がけい酸リチウムと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 間の反応を増加させたと考えられる。

コンクリートが高温 (450°C以上) の加熱を受けると、セメントペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分解して CaO を生成する。さらに、他の水和物の分解や、加熱によるセメントペーストと骨材の不均一な熱膨張が、コンクリートの孔隙増加やひび割れを引き起こす。したがって、高温に曝されたコンクリートは炭酸化が生じる[李ら 2011; Li *et al.* 2013]。cp650 シリーズは、加熱による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解が生じたため、cp シリーズと比較して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が少なく、その X 線の検出強度も低い。また、エトリンガイトは 150°C以上の加熱で非晶質化し、500°Cから分解して不溶性の無水石膏を生成する[Kira *et al.* 1981]。そのため、cp65 シリーズからは XRD でエトリンガイトが検出されなかった。脱水または分解したエトリンガイトは高湿度環境下で再水和する可能性があるが[Kira *et al.* 1981]、通常のエトリンガイトの生成は、石膏がアルカリと反応して硫酸ナトリウムを生成するため進行しない[Martinez-Ramirez *et al.* 2001a, b]。この理由により、cp650 シリーズからはエトリンガイトやモノサルフェートは検出されなかった。C-S-H ゲルは、100°Cから 200°Cの間での脱水が進行する[Fares *et al.* 2010; Alarcon-Ruiz *et al.* 2005]。さらに、500°C以上の高温下で劣化が始まると報告されており[Zhang *et al.* 2003]、600°C以上で分解が進行する[Jia *et al.* 2019]。Xu *et al.* [2023]は、C-S-H ゲル内の三重鎖構造が 550°Cで減少を開始し、650°Cで消失するとともに、新たな非晶質ネソケイ酸塩相 (amorphous nesosilicate phase) が増加することを報告している。水が存在する場合、C-S-H ゲルはこの非晶質ネソケイ酸塩相から部分的に再水和して再形成される可能性がある。これらの C-S-H ゲルの再水和および再形成により、高温加熱後に再養生されたコンクリートはある程度の強度回復が見られる[李ら 2011]。しかし、セメントの水和において、NaOH の存在により、C-S-H ゲル中の Ca/Si 比が NaOH がない場合 (Ca/Si 比 : 約 1.7) と比較して低く (約 1.5) なるため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量がわずかに増加する[Mota *et al.* 2018]。したがって、NaOH の添加により、650°Cの加熱で劣化または分解した cp650-xx (xx>0.00) サンプル中の C-S-H ゲルは、再水和によって Ca/Si 比の低い新しいタイプの C-S-H ゲルに再形成され、一部の Ca^{2+} イオンが放出された。この放出された Ca^{2+} イオンは反応時間が経過するにつれて増加し、NaOH 濃度が特に高いシリーズ cp650-1.25~2.25 は時間とともに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が増加した (TG-DTA の結果、図-2.9 参照)。

cp650-0.25~1.00 のサンプルは、反応時間にかかわらず cp650-0.00 よりも多くの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を有した。これは、NaOH が cp-xx および ch-xx (xx>0.00) シリーズと同様に、cp650 粉末とけい酸リチウムの反応を抑制したことを示している。そのため、シリーズ cp650-0.25~1.00 の凝結時間は延長された (図-2.11 参照)。しかし、Na/Si モル比が 1.25 から 2.25 に増加すると、場合によってはシリーズ cp650-0.00 よりも残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少なくなることもあった (図-2.9(c) 参照)。これは、ch-1.25 および ch-2.25 サンプルと同様に、高濃度の NaOH 下

で Sodium calcium silicate や Thermonatrite が生成されて、 Ca^{2+} および Na^+ を消費し、cp650 粉末と改質材の混合物の凝結が促進されたと考えられる。さらに、 Na^+ の消費により、 NaOH によるけい酸リチウムと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 間の反応抑制効果も弱まり、 Na/Si モル比が1.25以上になると、混合物の凝結時間が短くなる。凝結時間の結果から、 Na/Si モル比が高い場合、cp シリーズでも同様に NaOH による反応抑制効果が弱まることが示唆される。

2.4 まとめ

本章では、けい酸塩系表面含浸材の主成分の 1 種であるけい酸リチウムに、水酸化ナトリウム（以下、NaOH と称す.）を添加することで、高浸透性を付与した改質材を検討した。NaOH の添加量と改質材のコンクリートへの浸透性の関係を実験的に検討し、適切な NaOH の添加量を明らかにした。また、NaOH の添加による浸透性向上メカニズムの解明のために、コンクリート中の水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）と改質材の反応に着目し、硬化セメントペースト粉末および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末と、NaOH の添加量を変化させた改質材との反応を、熱重量示差熱分析、X 線回折分析および凝結試験により考察した。本章で得られた結果は以下のようである。

- (1) けい酸リチウム水溶液に NaOH を適切な割合で添加すると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とけい酸リチウム間の反応が緩やかとなり、C-S-H ゲルが徐々に形成される。このため、火害の有無やコンクリートの強度にかかわらず浸透性が向上する。
- (2) けい酸リチウム水溶液に NaOH を過剰に添加すると、セメント水和物（C-S-H ゲルおよび AFm や AFt など）の分解や結晶化によって改質材の浸透性は低下する。
- (3) 改質材の適切な調合は、けい酸リチウム中の Na と水酸化ナトリウム中の Si の Na/Si モル比が 0.50 から 1.25 の範囲で、固形分濃度が 20%以下である。
- (4) 適切な調合で作製された改質材は、コンクリートの加熱の有無や強度にかかわらず、浸漬によりコンクリートの内部に浸透することができる。ただし、未加熱のコンクリートの場合、改質の有効成分は内部よりも表層に多く留まる。

参考文献

- Alahrache, S., Winnefeld, F., Champenois, J. B., Hesselbarth, F. and Lothenbach, B. : Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement, *Cement and Concrete Composites*, 66, 10-23, 2016.
- Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E. and Ehlacher, A. : The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste, *Cement and Concrete Research*, 35(3), 609-613, 2005.
- Bizzozero, J., Gosselin, C. and Scrivener, K. L. : Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate, *Cement and Concrete Research*, 56, 190-202, 2014.
- Fares, H., Remond, S., Noumowe, A. and Cousture, A. : High temperature behaviour of selfconsolidating concrete, *Cement and Concrete Research*, 40(3), 488-496, 2010.
- Gijbels, K., Pontikes, Y., Samyn, P., Schreurs, S. and Schroeyers, W. : Effect of NaOH content on hydration, mineralogy, porosity and strength in alkali/sulfate-activated binders from ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum, *Cement and Concrete research*, 132, 106054, 2020.
- Jia, Z., Chen, C., Shi, J., Zhang, Y., Sun Z. and Zhang P. : The microstructural change of C-S-H at elevated temperature in Portland cement/GGBFS blended system, *Cement and Concrete Research*, 123, 105773, 2019.
- Kira, K., Makino, Y. and Murata, Y. : Dehydration and rehydration of ettringite, *Gypsum & Lime*, 170, 7-13, 1981.
- Kurumisawa, K., Nawa, T., Owada, H. and Shibata, M. : Deteriorated hardened cement paste structure analyzed by XPS and ²⁹Si NMR techniques, *Cement and Concrete Research*, 52, 190-195, 2013.
- Li, Q., Li, Z., Yuan, G. and Shu, Q. : The effect of a proprietary inorganic coating on compressive strength and carbonation depth of simulated firedamaged concrete, *Magazine of Concrete Research*, 65(11), 651-659, 2013.
- Liu, X., Feng, P., Yu, X. and Huang, J. : Decalcification of calcium silicate hydrate (C-S-H) under aggressive solution attack, *Construction and Building Materials* (Transactions of AIJ), 342(B1), 127988, 2022.
- Martinez-Ramirez, S. and Palomo, A. : Microstructure studies on Portland cement pastes obtained in highly alkaline environments, *Cement and Concrete Research*, 31(11), 1581-1585, 2001a.
- Martinez-Ramirez, S. and Palomo, A. : OPC hydration with highly alkaline solutions, *Advances in Cement Research*, 13(3), 123-129, 2001b.
- Masoumi, S., Zare, S., Valipour, H. and Abdolhosseini Qomi, M. J. : Effective interactions between calcium-silicate-hydrate nanolayers, *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(8),

4755-4766, 2019.

- ・ Mota, B., Matschei, T. and Scrivener, K. : Impact of NaOH and Na₂SO₄ on the kinetics and microstructural development of white cement hydration, *Cement and Concrete Research*, 108, 172- 185, 2018.
- ・ Pallagi, Á., Tasi, Á., Gácsi, A., Csáti, M., Pálinkó, I., Peintler, G. and Sipos, P. : The solubility of Ca(OH)₂ in extremely concentrated NaOH solutions at 25°C, *Open Chemistry*, 10(2), 332-337, 2012.
- ・ Sugiyama, D. : Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride solution, *Cement and Concrete Research*, 38(11), 1270-1275, 2008.
- ・ Trapote-Barreira, A., Porcar, L., Cama, J., Soler, J. M. and Allen, A. J. : Structural changes in C-S-H gel during dissolution: Small-angle neutron scattering and Si-NMR characterization, *Cement and Concrete Research*, 72, 76-89, 2015.
- ・ Walker, C. S., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M. and Honda, A. : Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25°C based on two binary non-ideal solid solutions, *Cement and Concrete Research*, 79, 1-30, 2016.
- ・ Xu, L., Wang, J., Li, K., Hao, T., Li, Z., Li, L., Ran, B. and Du, H. : New insights on dehydration at elevated temperature and rehydration of GGBS blended cement, *Cement and Concrete Composites*, 139, 105068, 2023.
- ・ Yan, Y., Yang, S. Y., Miron, G. D., Collings, I. E., L'Hôpital, E., Skibsted, J. and Lothenbach, B. : Effect of alkali hydroxide on calcium silicate hydrate (C-S-H), *Cement and Concrete Research*, 151, 106636, 2022.
- ・ Zhang, Q., Ye, G. and Koenders, E. : Investigation of the structure of heated Portland cement paste by using various techniques, *Construction and Building Materials*, 38, 1040-1050, 2013.
- ・ 一瀬賢一, 河辺伸二 : 高温加熱を受けた高強度コンクリートの圧縮強度の推定, 日本建築学会構造系論文集, 561, 17-21, 2002.
- ・ 一般社団法人日本建築学会(AIJ) : 建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事, 2022.
- ・ 金志訓, 北垣亮馬, 木戸聡 : ケイ酸ナトリウムを補修剤として用いたセメント硬化体の化学的变化に関する基礎的な研究, コンクリート工学年次論文集, 38(1), 2016.
- ・ 社団法人セメント協会(JCASSOC) : セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討, セメント化学専門員会報告書 C-11, 2008.2.
- ・ 李柱国 : 高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する実験的考察 その 5. ひび割れの変化, 第 69 回セメント技術講演要旨, 115-116, 2015.
- ・ 李柱国, 李慶濤 : 高温加熱を受けたコンクリートの性能回復に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 76(666), 1375-1382, 2011.
- ・ 李柱国 : コンクリートの補修剤, 特許 7243982, 2023.3.15

第3章 加熱で劣化した小型供試体の改質材による補修実験

3.1 はじめに

本章では、第2章で検討したけい酸リチウム系の改質材を用いて、300～650℃で加熱された普通強度から高強度までの5種類のコンクリート円柱供試体の補修実験を行った。加熱後の冷却方法や、養生方法、改質材による補修が、力学性能や、中性化抵抗性および耐凍害性などに与える影響について検討した。さらに、X線回折分析やSEM-EDS分析を用いて、改質材のコンクリート内部への浸透挙動を評価した。

3.2 実験概要

実験には5種類の強度グレードのコンクリート供試体を用いた。供試体の調査と使用材料を表-3.1および表-3.2に示す。供試体は、JISA 1132（コンクリートの強度試験用供試体の作り方）に従って作製した。なお、G24、G43およびG60供試体は、第2章で用いた供試体と同様である。供試体の寸法は、圧縮強度およびヤング係数の測定用供試体には直径100mm、高さ200mmの円柱形、中性化抵抗性および凍結融解抵抗試験用供試体には100×100×400mmの角柱形を用いた。供試体打設から24時間後に脱枠し、20±2℃で28日間水中養生した。水中養生後の工程により、供試体は以下の3つのグループに分類した。

- ・グループ1：未加熱
- ・グループ2：加熱・冷却
- ・グループ3：加熱・冷却・補修

(1) 供試体加熱方法（グループ2,3）

加熱方法は、小型電気炉を使用して加熱した。加熱および冷却のレジュームを図-3.1に示す。加熱目標温度は300℃、500℃および650℃とし、目標温度で5時間維持した。加熱時の急速な昇温による爆裂を防ぐために、第2章と同様に電気炉の昇温速度は2～3℃/分とした。加熱温度の決定方法として、約700℃でC-S-Hゲルが多く分解し、コンクリート強度が大幅に失われることが報告されており[Alhamad *et al.*2022]、加熱温度が700℃を超えると、コンクリートの圧縮強度は元の強度の20～30%程度以下に低下し、損傷が甚大となる可能性が高く、改質材による補修には適さないと考えられる。そこで、本実験では最大加熱温度を650℃とした。

(2) 供試体冷却方法（グループ2,3）

供試体加熱後の冷却方法は、空気中の自然冷却を基本とした。ただし、G24およびG41供試体においては、自然冷却に加えて水急冷却のパターンを設け、加熱後の冷却方法がコンクリートの性能とその後の回復に与える影響を評価した。自然冷却の方法は、加熱後に供試体をそのまま炉内に供試体の温度が室温と同程度に低下するまで放置し、その後20±3℃、相対湿度60±5%の室内で次の試験まで7日間気中養生した。水急冷却の方法は、加熱後に直ちに電気炉から供試体を取り出し、30分間水道水で散水して急冷却させた。その後、供試体は自然冷却の場合と同様に、次の試験まで室内で7日間気中養生した。冷却後に7日間気中養生することで、冷却方法によらず、供試体に含まれる水分は同程度となったと考えら

れる。

(3) 補修方法 (グループ3)

加熱・冷却から7日後に改質材による補修を行った。実験に用いた改質材は、第2章の結果から、表-2.1中のシリーズ1.25 (Na/Siモル比:1.25, 固形分率16.64%)とした。補修方法は、浸漬による方法とし、第2章と同様に改質材に供試体を3日間浸漬した後、 $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $60\pm 5\%$ の室内で28日間気中養生した。

表-3.1 供試体の調合

シリーズ	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)									圧縮強度 (材齢28日) (N/mm ²)
		W	C	S-1	S-2	S-3	G-1	G-2	G-3	WR	
G24 ^{*1}	68	164	241	276	643	-	1000	-	-	2.7	24.4
G36	56	183	332	-	-	770	-	-	1009	1.66	35.6
G41	53	164	309	254	591	-	1020	-	-	2.97	40.7
G43 ^{*1}	53	164	309	265	618	-	-	919	-	4.08	42.7
G60 ^{*1}	37	168	454	221	516	-	-	937	-	5.45	60.0

[注] ^{*1} 第2章で用いた供試体と同様

表-3.2 使用材料

記号	種類(タイプ)	骨材寸法 (ブレーション値)	表乾密度 (g/cm ³)	粗粒率/実積率
W	地下水・上澄水	-	-	-
C	普通ポルトランドセメント	(3500cm ² /g)	3.16	-
S-1	砕砂 (流紋岩)	0-5mm	2.58	2.9 (粗粒率)
S-2	砕砂 (けい砂)	0-5mm	2.55	2.7 (粗粒率)
S-3	海砂 (けい砂)	0-5mm	2.57	2.9 (粗粒率)
G-1	砕石 (輝緑岩)	5-20mm	2.81	60.6% (実積率)
G-2	砕石 (砂岩)	5-20mm	2.73	59.2% (実積率)
G-3	砕石 (流紋岩)	5-20mm	2.64	58.1% (実積率)
WR	AE減水剤 (標準型)	-	-	-

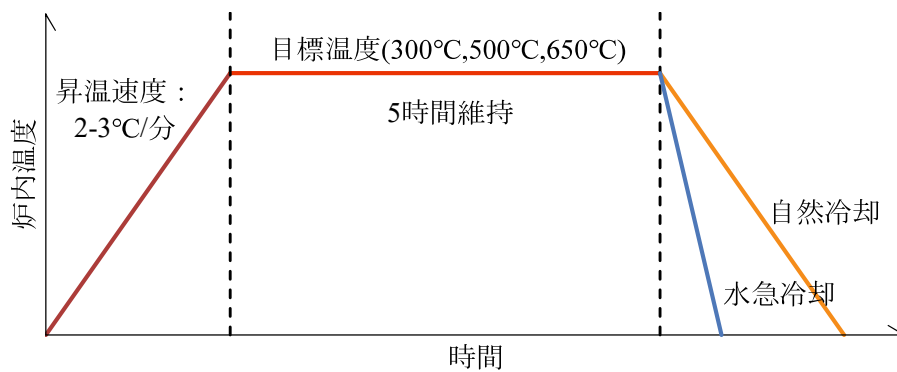


図-3.1 加熱のレジューム

3.3 試験項目と試験方法

3.3.1 力学性能試験

JISA 1108（コンクリートの圧縮強度試験方法）および JISA 1149（コンクリートの静弾性係数試験方法）に準じて、円柱供試体を用いて試験を行った。測定時期は、グループ 1 はコンクリート打設・28 日間水中養生後、グループ 2 は加熱から 7 日後、グループ 3 は加熱・冷却から 31 日後（改質材に 3 日間浸漬し、28 日間再養生した後）とした。試験は各パターンで 3 本ずつを基本とし、その平均値を実験結果として用いた。

3.3.2 促進中性化試験

G24 および G41 供試体のグループ 2 とグループ 3 の角柱供試体を用いて試験を行った。加熱後の冷却方法は自然冷却で、加熱温度は 500°C および 650°C とした。グループ 2 は、加熱・冷却後 7 日後、グループ 3 は加熱・冷却後 31 日（改質材に 3 日間浸漬し、28 日間再養生した後）に、それぞれ温度 20°C、相対湿度 60%、CO₂ 濃度 5% の中性化試験装置内で実施した。促進炭酸化試験中、供試体は 7 日ごとに試験装置から取り出して乾式のコンクリートカッターで切断し、切断面の両面にフェノールフタレイン溶液（フェノールフタレイン 1% エタノール溶液）を噴霧して写真撮影および呈色反応部の深さを測定した。呈色反応部の深さ測定は 4 か所ずつ（両面で計 8 か所）行い、平均値を中性化深さの測定値とした。測定後、CO₂ の侵入を防ぐために切断面を不透気テープで密封し、次の測定まで再び試験装置に戻した。

3.3.3 凍結融解抵抗性試験

凍結融解抵抗試験は、JISA 1148（コンクリートの水中凍結融解抵抗試験方法 A 法）に準じて、G36 供試体のグループ 2 とグループ 3 の角柱供試体で行った。加熱後の冷却方法は、自然冷却で、加熱温度は 500°C および 650°C とした。グループ 2 は、加熱・冷却後、20±3°C、相対湿度 60±5% の部屋で 31 日間保管後、グループ 3 は加熱・冷却 31 日（改質材に 3 日間浸漬し、28 日間再養生した後）に、それぞれ供試体を 2 日間水中に浸漬し、飽水状態にしてから初期質量および初期の相対動弾性係数を測定した。相対動弾性係数測定の様子を写真-3.1 に示す。凍結融解抵抗試験は、供試体中心部の温度が 5°C から -18°C に下がり、-18°C

から 5°Cに上がるサイクルを 1 サイクルとし、1 サイクルの所要時間は 3~4 時間とした。試験は供試体が破壊するか、300 サイクルまで 30 サイクルごとに実施した。

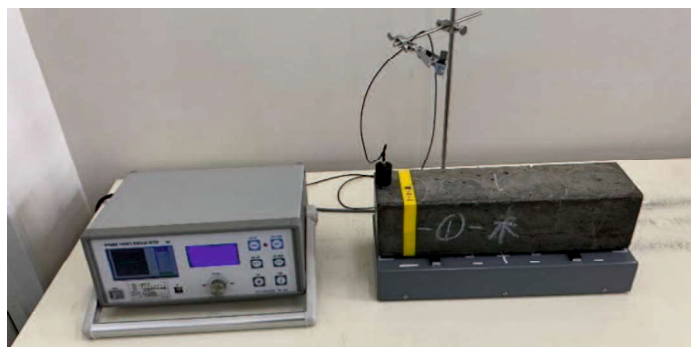


写真-3.1 相対動弾性係数の測定の様子

3.3.4 X線回折分析およびSEM-EDS分析

補修後の細孔構造や組成の変化を観察するために、X線回折分析(XRD分析)およびEDS搭載走査型電子顕微鏡による分析(SEM-EDS分析)を行った。分析には、G24およびG60供試体のグループ3の円柱供試体を用いた。サンプルの採取位置は、第2章と同様に、供試体の表面から0~10mmの表層部、表面から10~30mmの中間部、表面から30~50mmとした(図-2.2参照)。

XRD分析は、粉末法とし、管電圧40kVまたは30mA、スキャンスピード2°/分、走査範囲は3~70°(2 θ)とした。SEM分析用のサンプルは乾燥炉を用いて105°Cで乾燥させ、エポキシ樹脂に埋め込んだ後、研磨処理を行った。SEM分析は2500倍率で行い、EDS分析は可能な限り骨材粒子を避けて4~5点で行い、Si, Na, およびCa元素を測定した。

3.4 実験結果および考察

3.4.1 加熱前後および補修前後の力学性能

表-3.3, 図-3.2, および図-3.3 に, グループ 2 (加熱・自然冷却), およびグループ 3 (加熱・自然冷却・補修) の 4 種類の供試体シリーズ (G24, G43, G60) の力学性能試験の結果を示す. また, 図-3.4 には, 加熱温度と冷却方法が補修後の力学性能に与える影響を示す. 各グラフは未加熱の強度を 100%として作成し, 縦方向のバーは 3 体の試験結果のばらつきを示している.

各シリーズの供試体のグループ 2 の残存圧縮強度は, 300°Cで 80~88%, 500°Cで 37~57%, 650°Cで 30~42%であった. 残存ヤング係数は, 300°Cで 48~58%, 500°Cで 8~26%, 650°Cで 3~16%であった. 供試体シリーズを比較すると, G24 および G43 供試体の場合, 300°Cから 650°Cにかけて加熱温度に応じて直線的に減少したのに対し, G60 供試体の場合, 300°Cから 500°Cで大幅に低下し, 500°Cから 650°Cではほとんど低下しなかった. これらの残存圧縮強度比は, 既往研究と一致する[AIJ2017]. 冷却方法を比較すると, 水急冷却の場合, 自然冷却と比較して急激に冷却されるため, 強度低下は大きいと推察されたが, 圧縮強度の一部の結果は, 水急冷却の場合, 自然空冷の場合よりも残存圧縮強度が高い傾向が見られた. Botte *et al.*[2017]は, 加熱直後に水急冷却した場合, 自然冷却と比較してひび割れが多く発生し, 冷却直後の強度損失が大きい, 冷却水により再水和反応が生じ, 冷却後の強度は徐々に増加すると報告している. Poon *et al.*[2001]も, 水セメント比 0.50, 材齢 28 日の圧縮強度が 35.8N/mm² の普通強度コンクリートが 600°Cで加熱された場合, 加熱直後の圧縮強度が 30%まで減少するが, その後 56 日間の水養生で強度が 66%まで回復することを報告している. 本研究においても, 一部のパターンでは, 水急冷却による水の供給により圧縮強度が増加する傾向が見られた. しかし, この傾向はヤング係数には見られなかった. 一般的に, ひび割れは圧縮強度よりもヤング係数に大きな影響を与える. 水急冷却によって発生したひび割れが多く, ひび割れ幅も大きかったため, 再水和反応が生じても圧縮強度ほどはヤング係数が回復できなかったと考えられる.

グループ 3 の圧縮強度およびヤング係数は, 加熱温度や冷却方法にかかわらず全ての供試体シリーズで増加した. また, その残存強度は加熱前の強度が低いほど高い傾向があった. 特に, 比較的強度の低い G24 供試体では, 加熱前の強度と同等かそれ以上であった. ただし, G41 および G60 供試体の残存圧縮強度比についても加熱前の強度の 70%以上に回復した. 補修後の残存ヤング係数は, 残存圧縮強度比より低い, 加熱によるヤング係数の大幅な低下を考慮すると, 回復率は高い. 例えば, G60 供試体のヤング率は 650°Cで 9.7%まで低下したが, 補修後には 48.2%まで回復した. また, 冷却方法の違いを比較すると, G24 供試体において, 自然冷却後に補修された供試体の圧縮強度は, 水急冷却後に補修した場合よりも高い傾向があった. 自然冷却の場合, 改質材によって供給された水やアルカリの刺激により再水和反応が生じたが, 水急冷却の場合, 冷却水の供給により既に再水和反応が生じていたため, 強度の増加余地が小さくなったと考えられる. また, 水急冷却によって幅の大きい

ひび割れが発生した場合は、改質材による改質効果が発揮されなかったと考えられる。澤田ら[2010]や室谷[2014]の報告によると、けい酸塩系表含浸材による補修が可能なひび割れ幅の最大は0.1~0.2mmである。したがって、改質材による補修は、大きなひび割れを修復することが難しいと考えられる。つまり、火災後に自然に冷却され、微細なひび割れが多い場合に改質材による補修効果は高い。

表-3.3 補修前後の力学性能

シリーズ	加熱温度 (°C)	残存圧縮強度 (%)				残存ヤング係数 (%)			
		自然冷却		水急冷却		自然冷却		水急冷却	
		補修 なし※1	補修 あり※2	補修 なし※1	補修 あり※2	補修 なし※1	補修 あり※2	補修 なし※1	補修 あり※2
G24	300	88.4	113.6	91.5	113.8	58.0	76.7	42.2	70.1
	500	56.1	111.3	76.8	99.9	20.6	72.0	14.6	39.7
	650	30.2	99.0	58.3	81.6	3.0	39.6	5.7	17.6
G43	300	82.1	88.9	-	-	54.9	85.4	-	-
	500	57.1	70.2	-	-	25.5	50.7	-	-
	650	42.2	73.2	-	-	15.8	48.8	-	-
G60	300	80.2	87.4	-	-	51.1	98.6	-	-
	500	37.2	83.2	-	-	10.0	69.3	-	-
	650	31.5	75.5	-	-	9.7	48.2	-	-

[注] ※1：グループ2

※2：グループ3

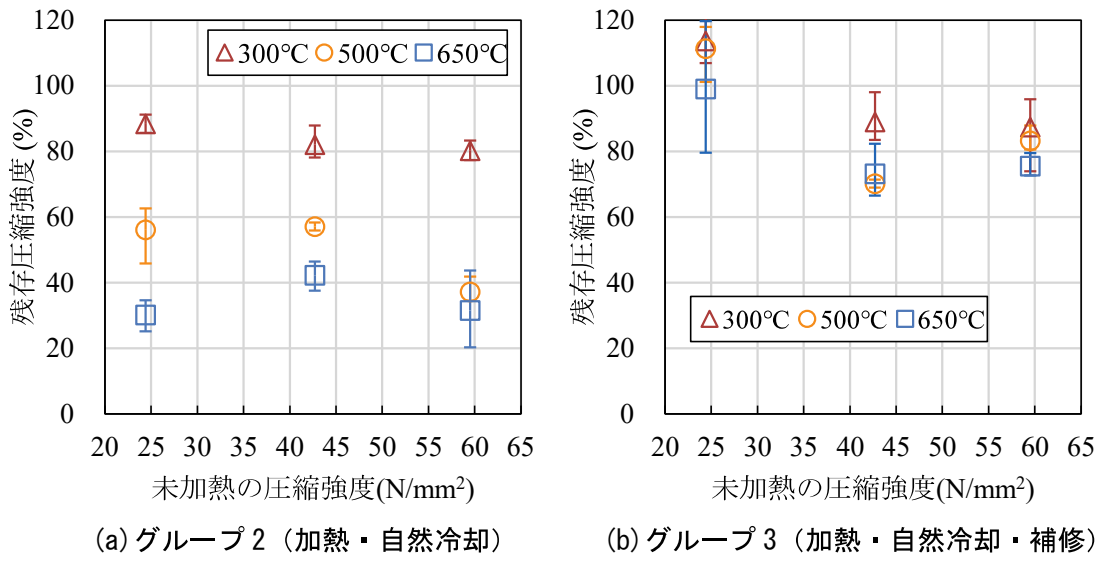


図-3.2 加熱前の強度が補修後の力学性能に及ぼす影響 (圧縮強度)

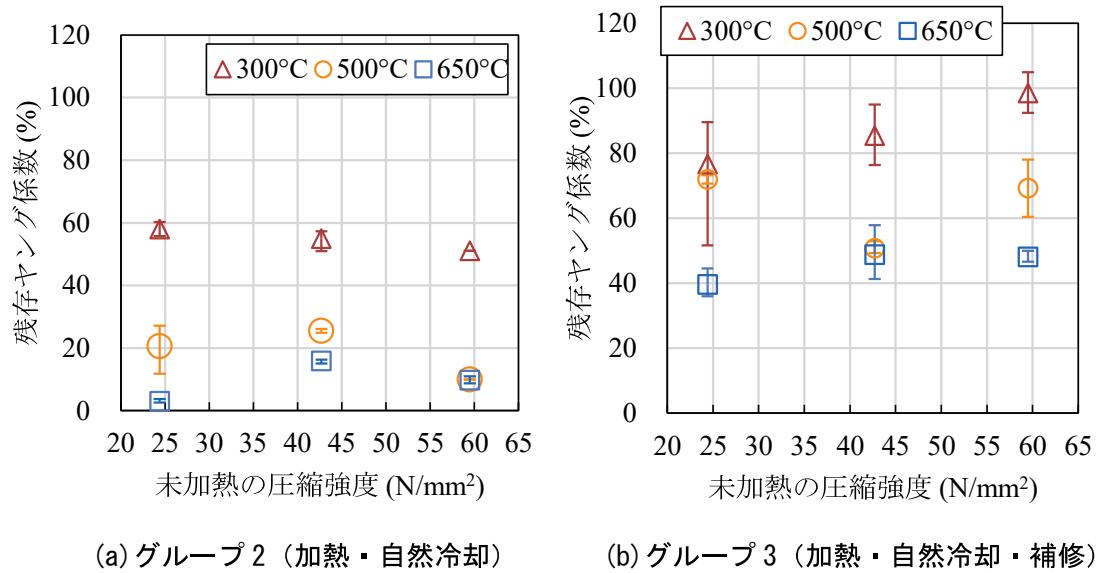


図-3.3 加熱前の強度が補修後の力学性能に及ぼす影響 (ヤング係数)

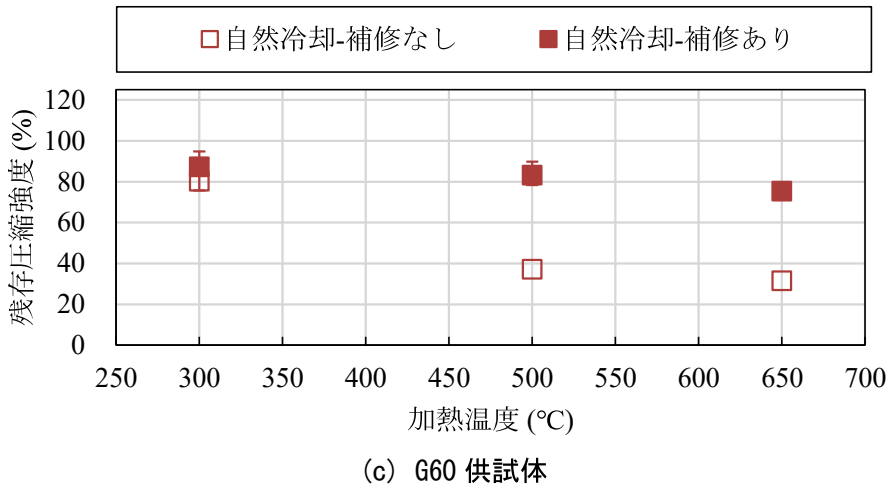
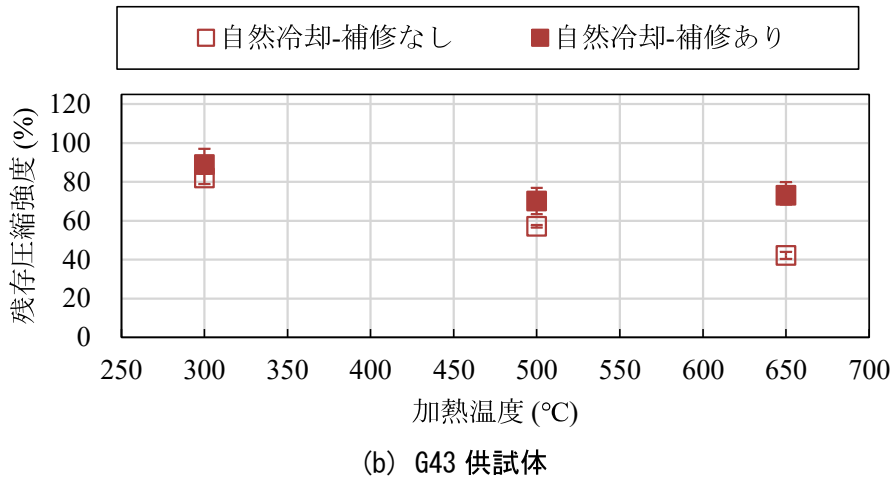
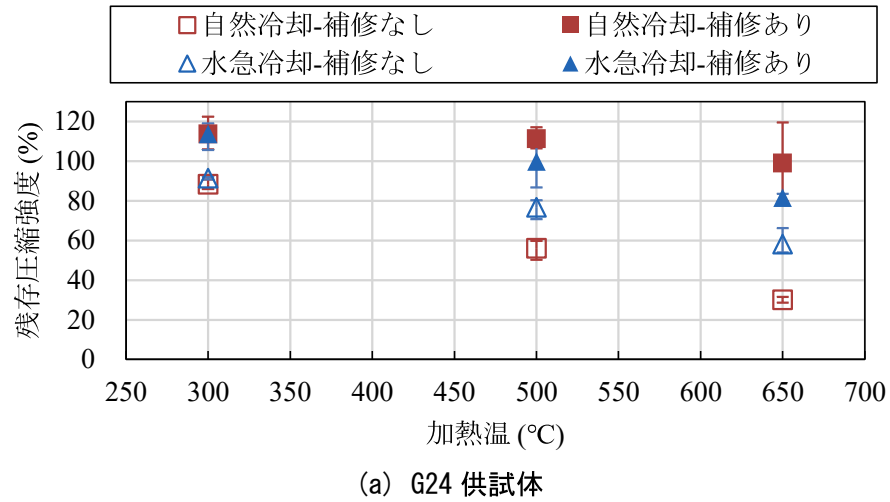
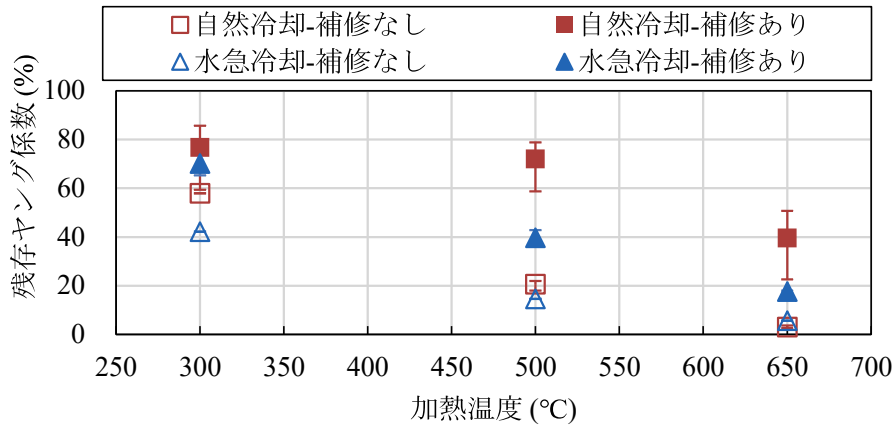
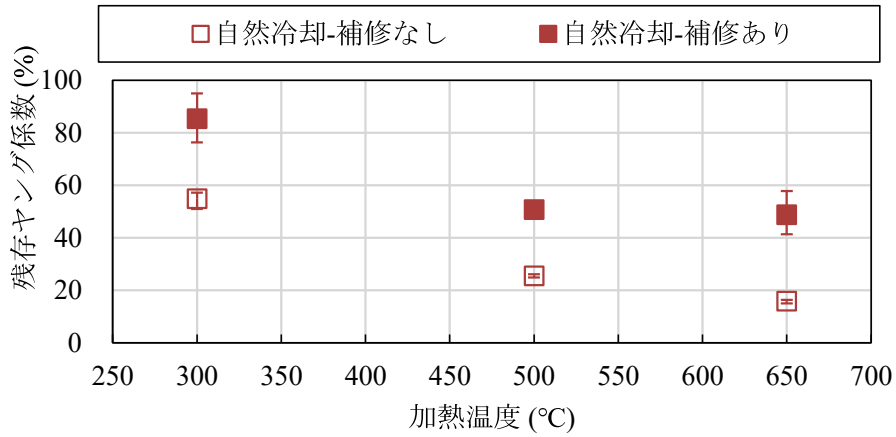


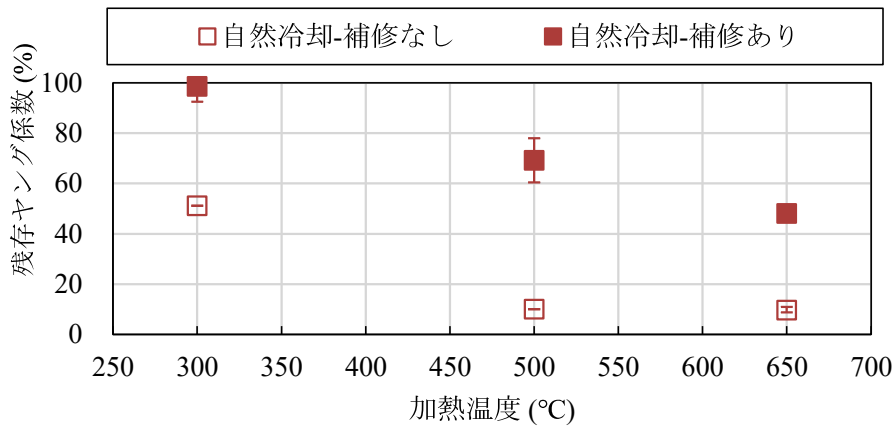
図-3.4 加熱温度・冷却方法・補修の有無が圧縮強度に与える影響



(a) G24 供試体



(b) G43 供試体



(c) G60 供試体

図-3.5 加熱温度・冷却方法・補修の有無がヤング係数に与える影響

3.4.2 補修前後の中性化抵抗性

G24 供試体のグループ 2 (加熱・自然冷却) およびグループ 3 (加熱・自然冷却・補修) の促進中性化試験後のフェノールフタレイン溶液による呈色状況を表-3.4 に、中性化深さと促進中性化実施日数の関係を図-3.6 に示す。加熱温度が 500°C の場合、グループ 2 の G24 供試体の中性化深さは、中性化試験開始から 28 日後に 8mm、84 日後に 14mm であった。一方、グループ 3 では、28 日後に 2mm、84 日後に 8mm であった。加熱温度が 650°C の場合、グループ 2 のシリーズの中性化深さは、促進中性化試験開始から 28 日後に 33mm、35 日後に 42mm で、供試体のほぼ中心まで中性化したため、35 日で試験を中止した。この結果から、特に 650°C で加熱した場合、コンクリートの中性化抵抗性は大幅に低下することが分かった。これは、加熱によって水和物の分解やひび割れの発生によってセメントペースト部の内部構造が変化したためであると考えられる。一方、グループ 3 は、中性化深さは 28 日後に 12mm、35 日後に 16mm であった。促進中性化試験開始から 84 日を経過しても、中性化深さは 22mm にとどまった。このことから、改質材による補修が火害を受けたコンクリートの中性化抵抗性を向上させることが分かった。

G41 供試体のグループ 2 およびグループ 3 の促進中性化試験後のフェノールフタレイン溶液呈色状況を表-3.5 に、中性化深さと促進中性化実施日数の関係を図-3.7 に示す。全体的な傾向として、G41 供試体の中性化深さは G24 供試体と比較して小さく、加熱温度に関係なく補修の有無による中性化深さに差はほとんど見られなかった Feng *et al.*[2023]は、加熱されたコンクリートは空隙率が増加して CO₂ が浸透し易くなるため、中性化抵抗性は大幅に低下し、また、その低下率は加熱温度が高いほど大きいと報告している。さらに、水セメント比が小さいほど、pH の低下が少ないことも指摘しており、コンクリートの強度が高く、加熱温度が高いほど中性化抵抗性の低下が大きいという点で、本実験の結果と一致する。

表-3.4 促進中性化後の切断面 (G24 供試体)

加熱温度	補修の有無	促進中性化試験実施日数			
		7日	28日	35日	84日
500°C	補修なし				
	補修あり				
650°C	補修なし				測定なし
	補修あり				

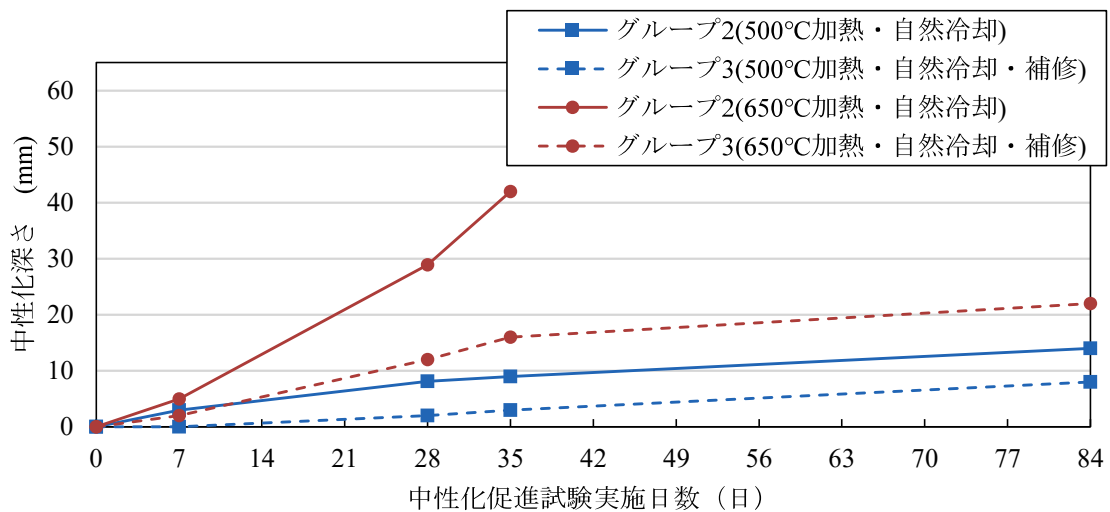


図-3.6 中性化深さと促進中性化試験実施日数 (G24 供試体)

表-3.5 促進中性化後の切断面 (G41 供試体)

加熱温度	補修の有無	促進中性化試験実施日数				
		7日	28日	42日	56日	70日
500°C	補修なし					
	補修あり					
650°C	補修なし					
	補修あり					

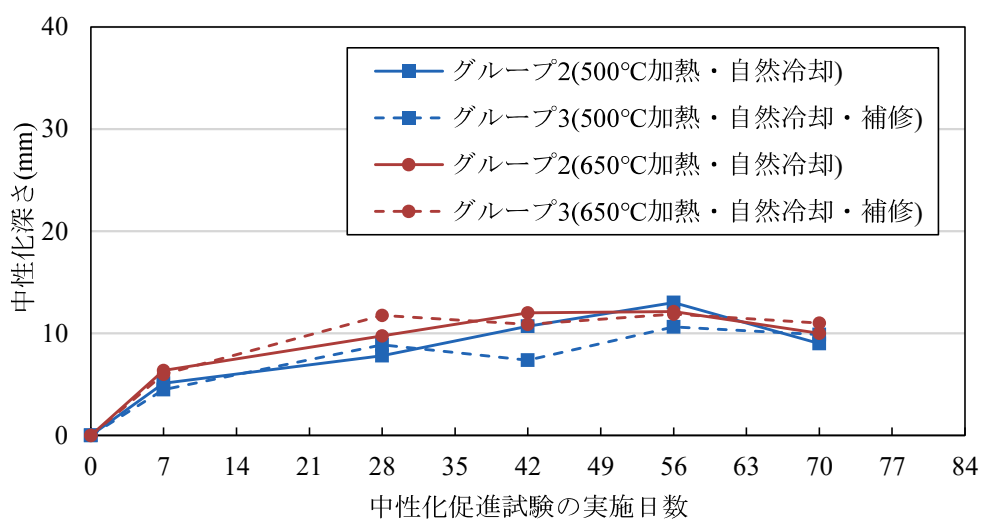


図-3.7 中性化深さと促進中性化試験実施日数 (G41 供試体)

3.4.3 補修前後の凍結融解抵抗性

図-3.8 および図-3.9 に、G36 供試体のグループ 1（未加熱）、グループ 2（加熱・自然冷却）およびグループ 3（加熱・自然冷却・補修）の凍結融解サイクル 30 回ごとの相対動弾性係数および質量減少率の試験結果を示す。表-3.6 に凍結融解抵抗性試験前後の供試体状況を示す。

グループ 1 は、300 サイクル後に相対動弾性係数と質量がわずかに減少する程度であった。標準型 AE 減水剤を使用し、適切な空気量（測定値 4.5%）であったため、高い耐凍害性を示した。

グループ 2 の加熱温度 500°C の場合、約 90 サイクルから相対動弾性係数は徐々に低下し、240 サイクル後には半減した。それ以降のサイクルでは供試体が破損した。質量は 60 サイクルまで増加した後、それ以降は減少の傾向を示し、最終的には 270 サイクルで 3.6% 減少した。270 サイクル時の供試体は骨材が露出しており、スケーリングが確認された。加熱温度 650°C の場合、30 サイクルで相対動弾性係数は急激に低下し、質量は 0.9% 増加した。また、供試体には幅の大きいひび割れが複数確認され、試験を中止した。これらの結果から、加熱温度が高いほど、耐凍害性は低下することが分かった。質量の増加は、凍結融解サイクルによるコンクリートの空隙拡大による給水量の増加や、加熱により分解されたセメント中の水和物の再水和反応が関係していると考えられるが、明確な原因は不明である。

グループ 3 の加熱温度 500°C の場合、300 サイクル後も相対動弾性係数がほぼ 100% を維持し、外観も変状は見られなかった。300 サイクル後の相対動弾性係数は 90% 以上であり、未加熱コンクリートと同等の耐凍害性を示したことから、改質材により耐凍害性は十分回復したと判断できる。一方、加熱温度 650°C の場合、300 サイクル前に供試体は破壊され、改質材による補修では十分回復しなかった。ただし、グループ 2 と比較すると耐凍害性は向上した。以上より、改質材による補修は、加熱されたコンクリートの耐凍害性を向上させる効果があり、特に加熱温度 500°C では十分な回復が可能であることが示された。

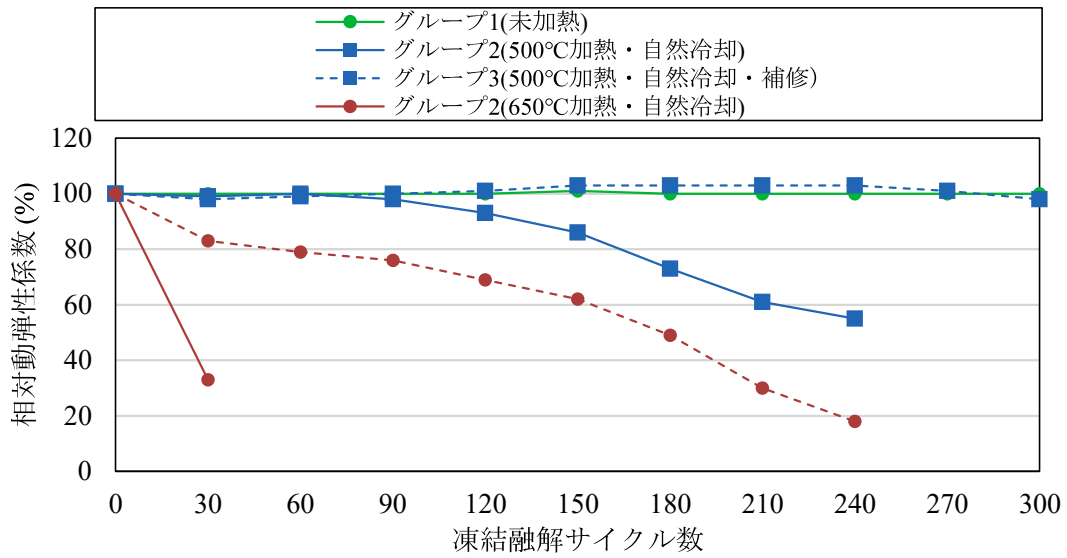


図-3.8 相対動弾性係数と凍結融解サイクルの関係 (G36 供試体)

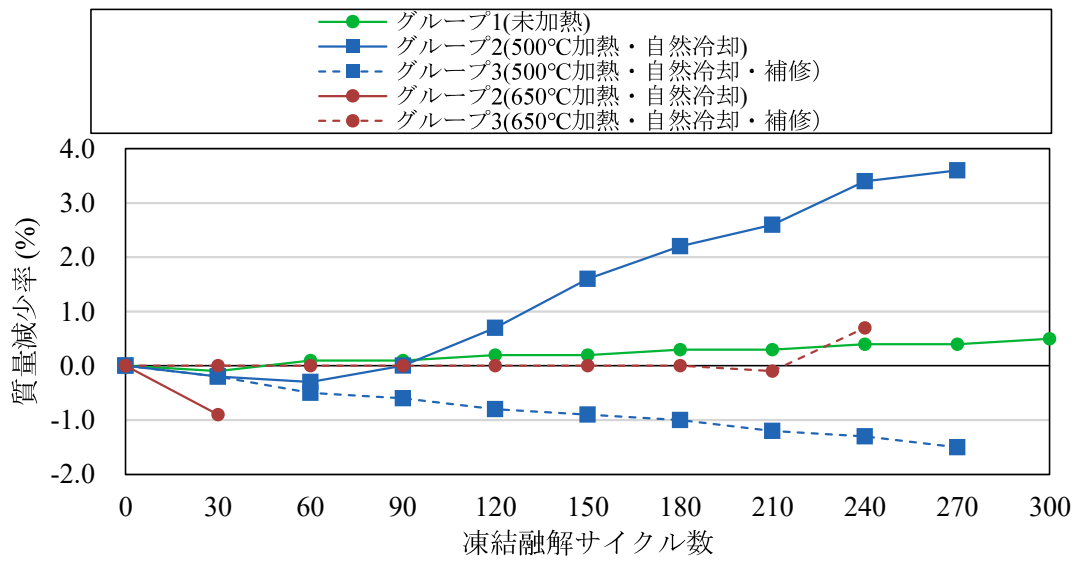




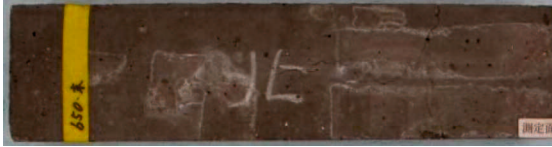





図-3.9 質量減少率と凍結融解サイクルの関係 (G36 供試体)

表-3.6 凍結融解抵抗性試験前後の供試体状況 (G36 供試体)

試験開始時(0 サイクル)	試験終了時
グループ 2 (500°C加熱)	グループ 2 (500°C加熱) 270 サイクル
	
グループ 3 (500°C加熱・補修)	グループ 3 (500°C加熱・補修) 270 サイクル
	
グループ 2 (650°C加熱)	グループ 2 (650°C加熱) 30 サイクル
	
グループ 3 (650°C加熱・補修)	グループ 3 (650°C加熱・補修) 240 サイクル
	

3.4.4 X線回折分析およびSEM-EDS分析結果

(1) XRD分析の結果

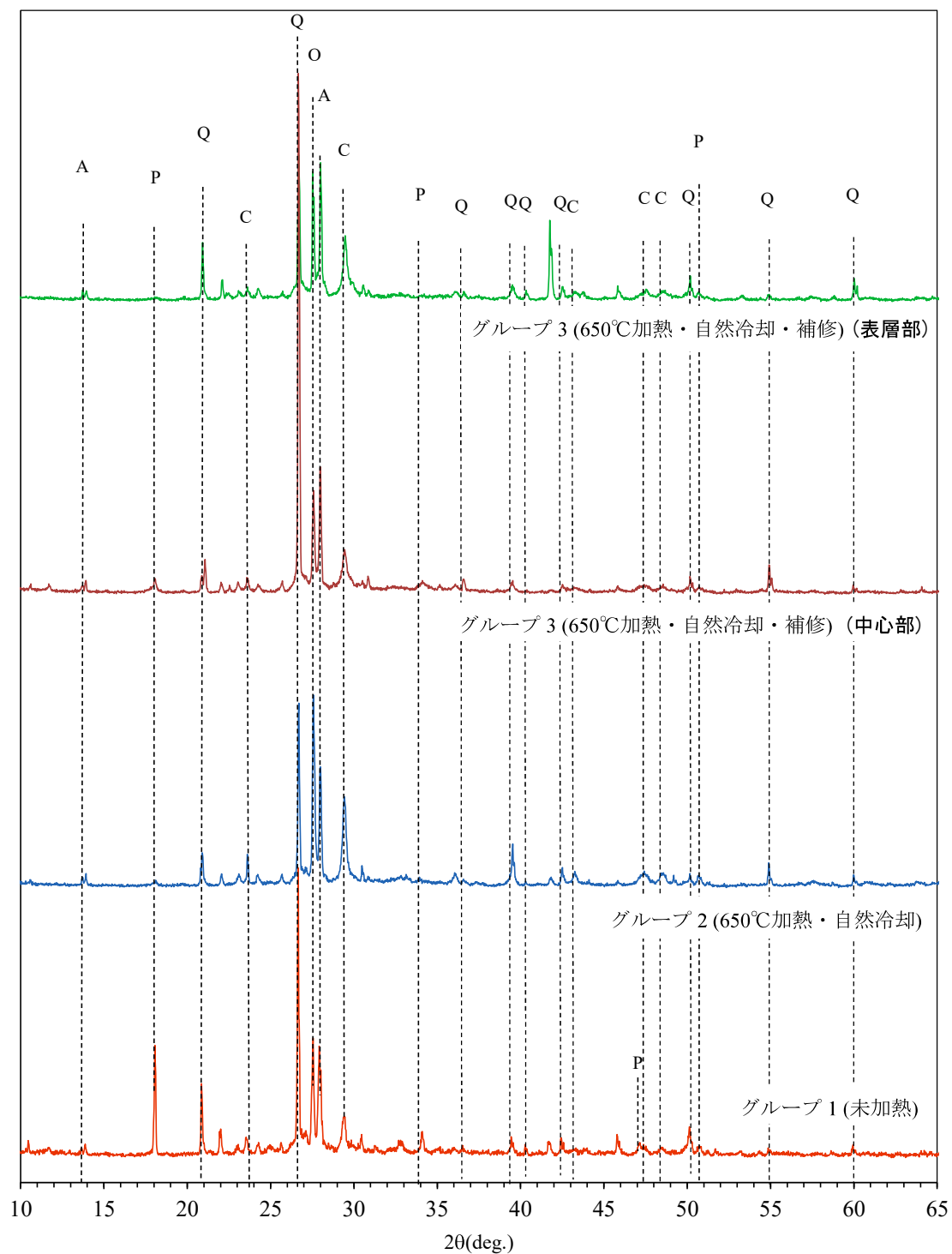
G24 供試体および, G60 供試体から採取したサンプルのXRD分析結果を図-3.10に示す. 供試体のシリーズによらず, 概ね同様の傾向がみられた.

グループ 1 から採取したサンプルは, Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Calcite (CaCO_3), Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Orthoclase (KAlSi_3O_8), および Quartz (SiO_2) が主に検出された. このうち, Albite, Quartz および Orthoclase は骨材に由来するものである. また, 未加熱の場合でも CaCO_3 が検出された理由として, サンプルの作製中 (特に粉砕中) および保存中に, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化が進行したためであると考えられる.

グループ 2 から採取したサンプルは, CaCO_3 を示すピーク強度が増加し, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を示すピークの強度は低下した. これは, 加熱中および加熱後に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が CO_2 と反応して CaCO_3 を形成し[新ら 2022], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分解したためである.

グループ 3 から採取したサンプルは, 改質材中の水分によって再水和反応が生じ, CaCO_3 のピークが低下した. 再水和反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークも回復するが, 改質材の反応によって消費される. したがって表層から採取したサンプルでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが消失してい

る。一方、中心部から採取したサンプルでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークがみられ、表層部と比較して改質反応が十分に進行していないことが示唆される。つまり、改質材中の水分は供試体の中心部まで浸透し、再水和を促進したが、改質成分の浸透は十分ではなかった。このことから、浸漬による補修方法では、コンクリート内部の改質が不十分となる可能性がある。

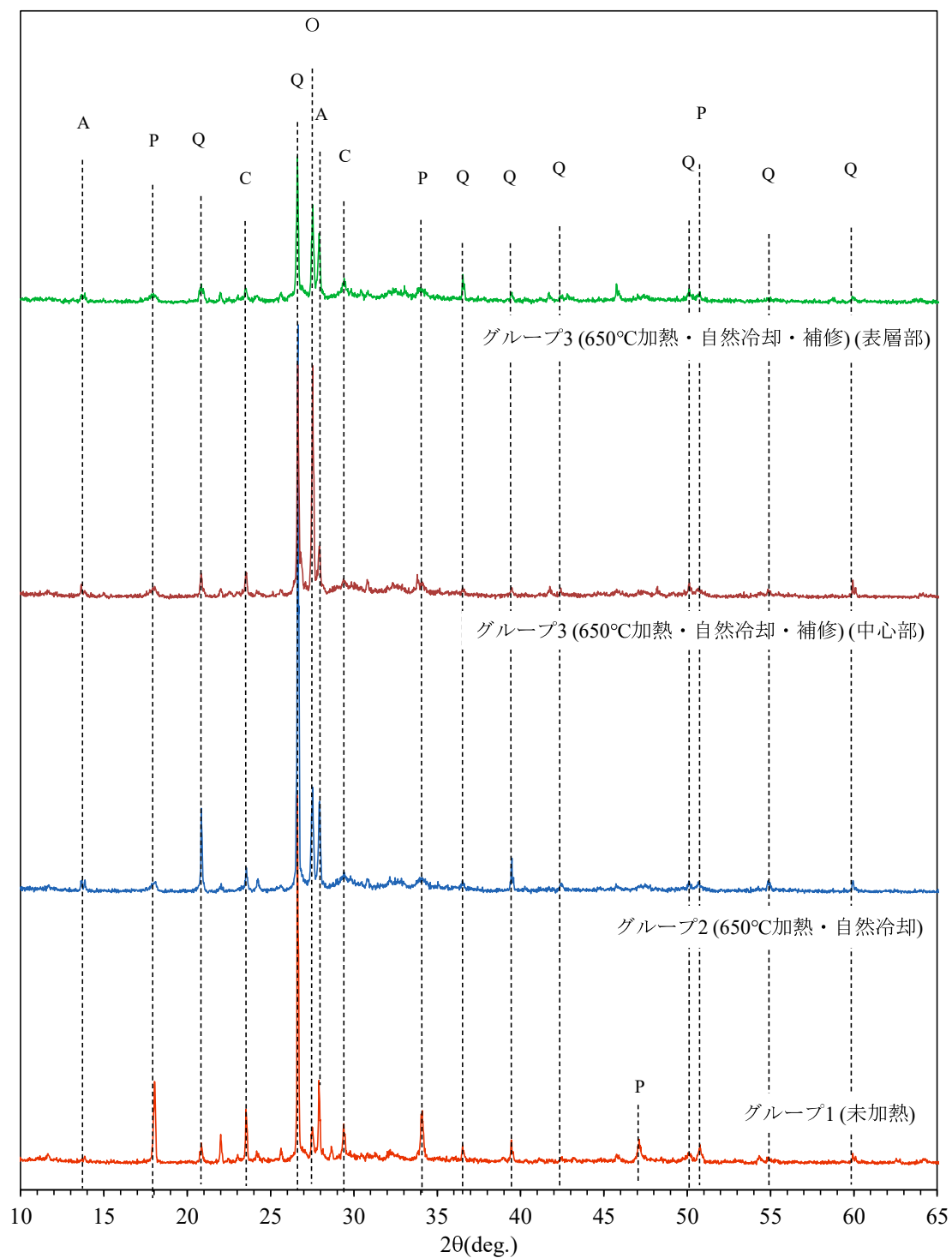


[注] A: Albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; C: Calcite, CaCO_3 ; O: Orthoclase, KAlSi_3O_8 ;

P: Portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Q: Quartz, SiO_2

(a) G24 供試体

図-3.10 XRD パターン



[注] A: Albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; C: calcite, CaCO_3 ; O: Orthoclase, KAlSi_3O_8 ;

P: portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Q: Quartz, SiO_2

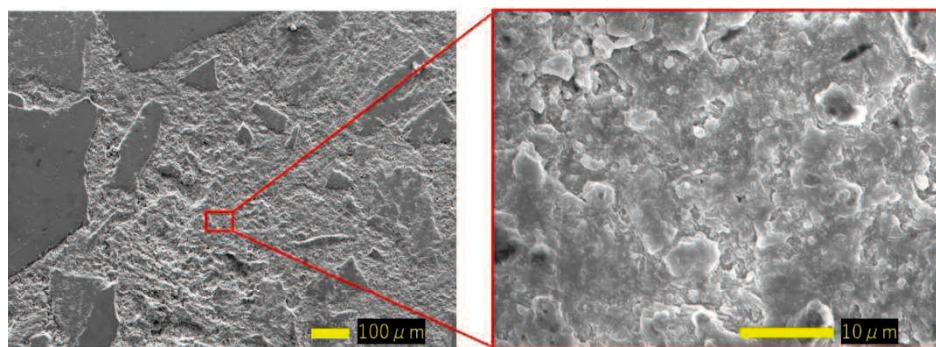
(b) G60 供試体

図-3.11 XRD パターン

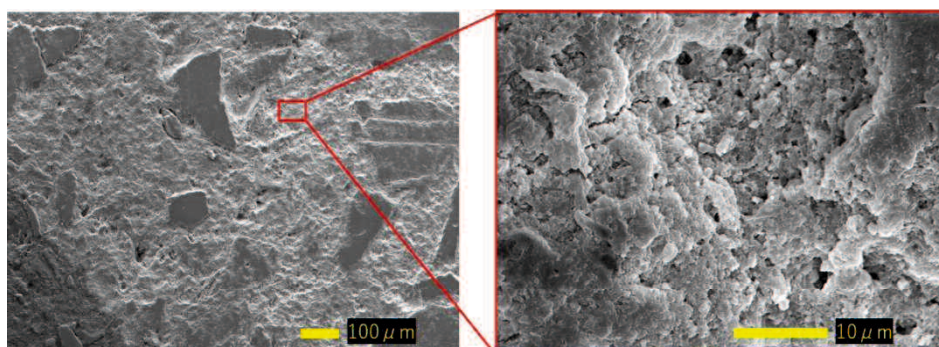
(2) SEM-EDS 分析結果

G24 供試体および G60 供試体の SEM 分析結果を、それぞれ図-3.11 および図-3.12 に示す。両供試体シリーズとも、倍率 100 倍では、加熱および補修による内部構造の変化は確認出来なかった。しかし、倍率 2500 倍では、グループ 1（未加熱）のサンプルは加熱されたものと比較して緻密な構造を示していた。一方、グループ 2（650°C加熱・自然冷却）のサンプルは、多孔質化していた。これは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や C-S-H ゲルなどのセメント水和物の脱水のためである[Peng *et al.*2008]。グループ 3（650°C加熱・自然冷却・補修）のサンプルは、グループ 2 と比較して、内部構造がより緻密であった。これは、改質材とコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 間の反応、および分解された水和物の再水和によるものであると考えられる。改質材による補修は、再水和に必要な水を供給する。しかし、グループ 3 のサンプルは、グループ 1 ほど緻密ではなかった。例えば、図-3.11 (c) および (d) の倍率 2500 倍に示しているように、微細なひび割れが確認された。また、中心部から採取したサンプルは、完全には修復されていない。このため、加熱温度が 650°C の場合、補修を行った場合でも供試体の力学性能は、加熱前の水準には戻らなかったと考えられる。

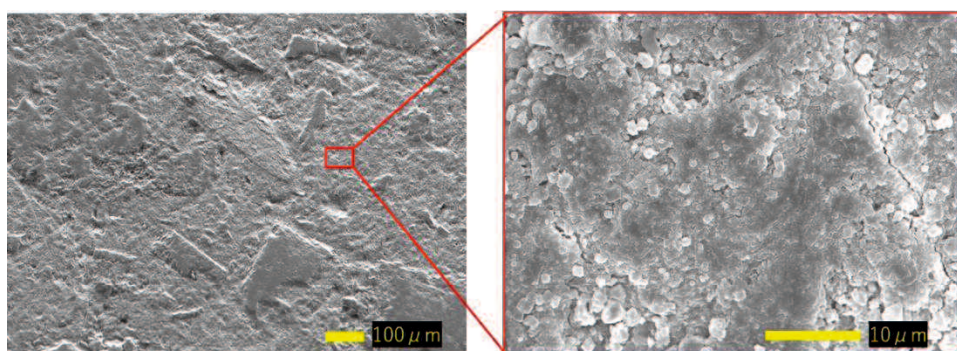
G24 と G60 供試体のサンプルにおける Si, Na, および Ca 元素の含有量（質量比）の三角図を図-3.13 および図-3.14 に示す。各供試体シリーズのグループ 1 のプロット分布の平均は殆ど同じであり、Na 元素の含有量はほぼゼロであった。しかし、グループ 3 のサンプルでは、Na 元素の含有量が増加し、プロットは Si 元素の頂点にシフトした。これは、改質材が供試体の中心部に浸透したことを示している。さらに、表層部の元素含有量の平均は、中心部の平均に比べて Si 元素側に位置した。したがって、各シリーズの円柱供試体の中心領域に浸透した改質材の有効成分の量は、表層よりも少ないことが分かった。これは、改質材で補修された供試体の中心部が表層部ほど緻密ではない理由であると考えられる。



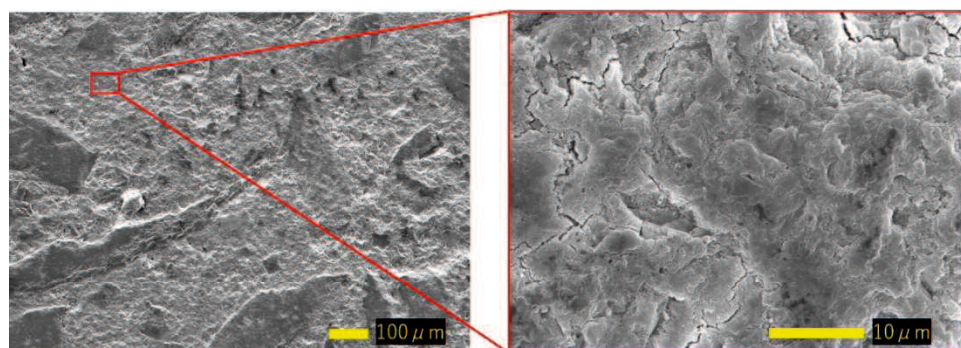
(a) グループ1 (未加熱)



(b) グループ2 (650°C加熱・自然冷却)



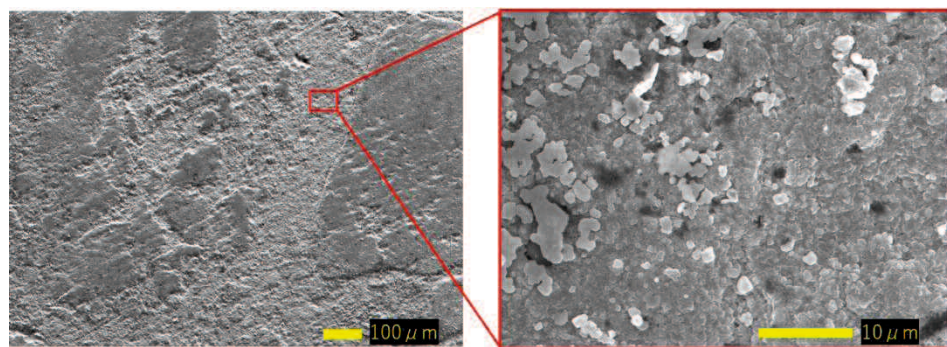
(c) グループ3 (650°C加熱・自然冷却・補修) (中心部)



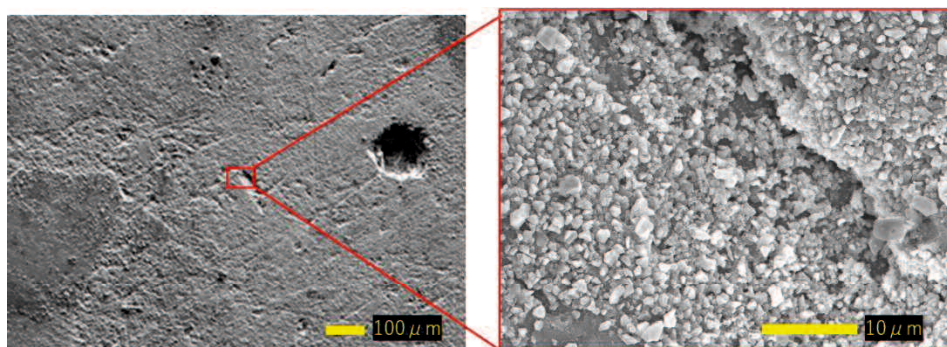
(d) グループ3 (650°C加熱・自然冷却・補修) (表層部)

[注] 左：倍率100倍, 右：倍率2500倍 (倍率100倍の赤枠部を拡大)

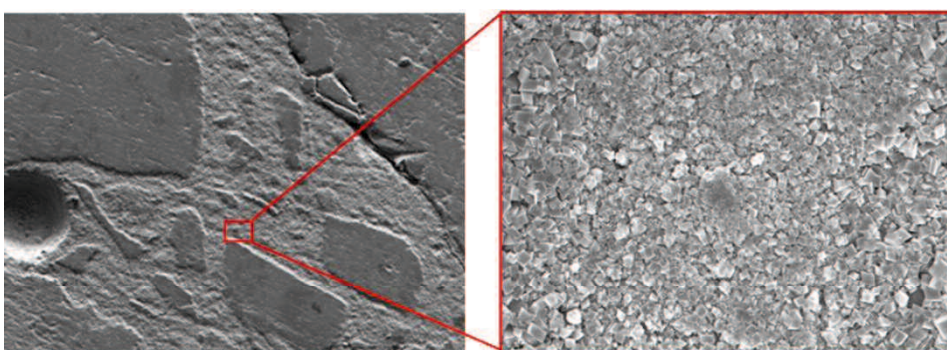
図-3.11 G24 供試体のSEM画像



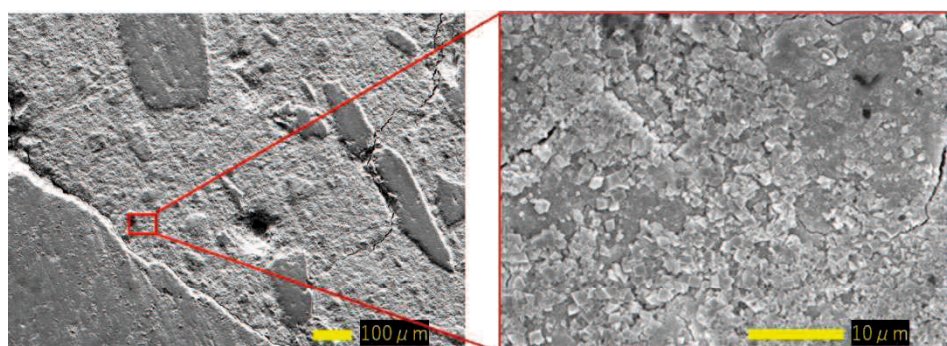
(a) グループ 1 (未加熱)



(b) グループ 2 (650°C加熱・自然冷却)



(c) グループ 3 (650°C加熱・自然冷却・補修) (中心部)



(d) グループ 3 (650°C加熱・自然冷却・補修) (表層部)

[注] 左：倍率 100 倍，右：倍率 250 倍（倍率 100 倍の赤枠部を拡大）

図-3.12 G60 供試体の SEM 画像

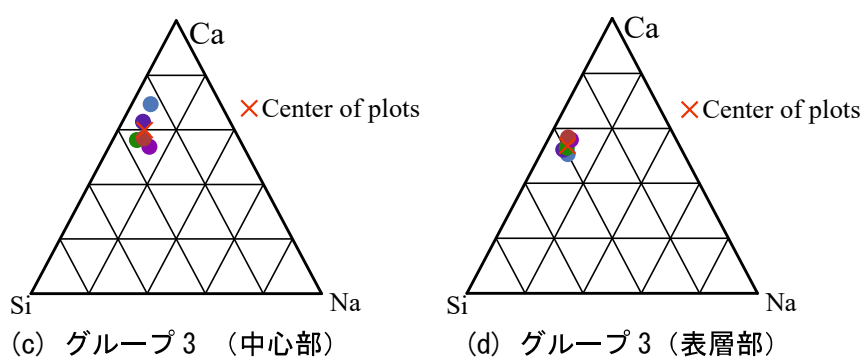
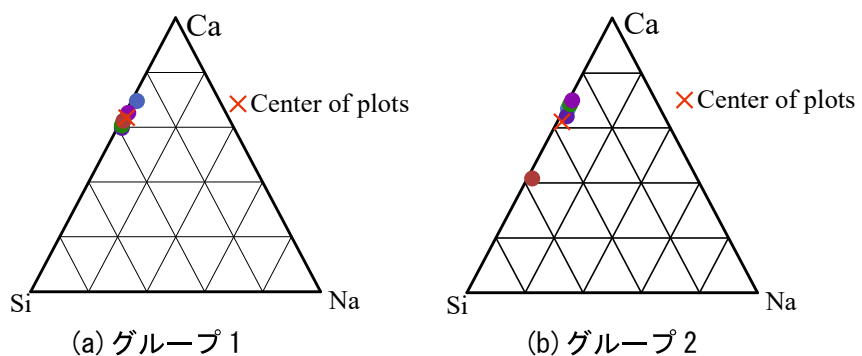


図-3.13 G24 供試体の Si-Ca-Na 元素量の三角図

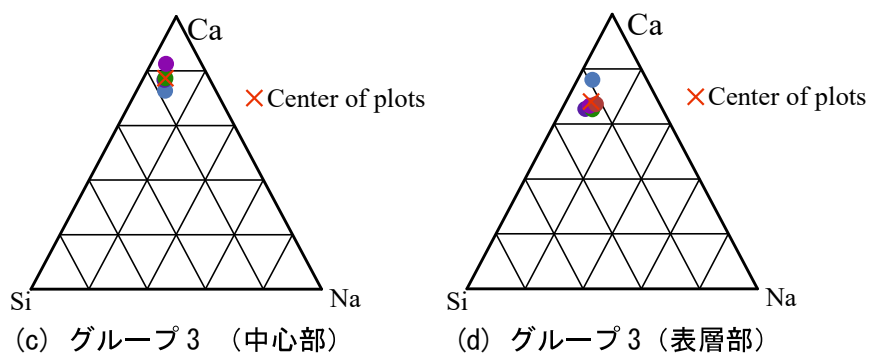
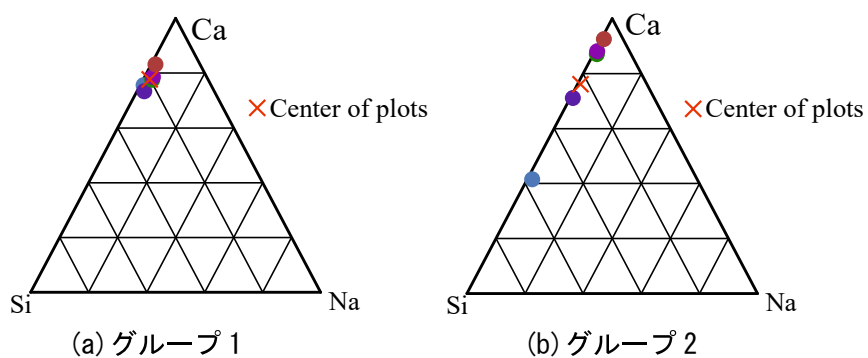


図-3.14 G60 供試体の Si-Ca-Na 元素量の三角図

3.5 まとめ

本章は、改質材を用いて、300～650℃で加熱された普通強度から高強度までの5種類のコンクリートの補修実験を行い、加熱後の冷却方法や、養生方法、改質材による補修が、力学性能および耐久性に与える影響について検討した。さらに、XRD分析やSEM-EDS分析を用いて、改質材のコンクリート内部への浸透性を評価した。本章で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 加熱前の圧縮強度が24～60N/mm²のコンクリートを自然冷却した場合、加熱後の残存圧縮強度は加熱温度300℃で80～88%、500℃で37～57%、650℃で30～42%に低下した。
- (2) 加熱・自然冷却後に改質材による補修を行った場合、加熱前の圧縮強度が24.4N/mm²のコンクリートは、加熱温度によらず、残存圧縮強度は加熱前と同水準かそれ以上に回復または向上した。加熱前の圧縮強度が42.7N/mm²の場合、残存圧縮強度は加熱温度が300℃で88.9%、500℃で70.2%、650℃で73.2%まで回復した。また、加熱前の圧縮強度が60.0N/mm²の場合、残存圧縮強度は加熱温度が300℃で87.4%、500℃で83.2%、650℃で75.5%まで回復した。
- (3) 500℃または650℃で加熱されたコンクリートは、中性化抵抗性および凍結融解抵抗性が大幅に低下する。しかし、改質材による補修を行うことで、これらの性能は大幅に改善された。特に、加熱温度が500℃の場合、中性化抵抗性および凍結融解抵抗性は加熱前と同水準まで回復した。
- (4) 加熱後、水和物の脱水分解によりセメントペースト部の内部構造は変化するが、改質材による補修を行った場合、緻密化する。ただし、浸漬による改質材の改質成分の浸透は、表層により多く浸透しており、補修効果は表層に近いほど高い。

参考文献

- Alhamad, A., Yehia, S., Lublóy, É. and Elchalakani, M. : Performance of Different Concrete Types Exposed to Elevated Temperatures A Review, *Materials*, 15(14), 5032, 2022.
- Botte, W., Caspeepele, R. : Post-cooling properties of concrete exposed to fire, *Fire safety journal*, 92, 142-150, 2017.
- Feng, M., Li, M., Qu, H., Tian, D., Lu, M., Gui, T. and Li, G. : Degradation mechanism and evaluation of the carbonation resistance of concrete after high-temperature exposure, *Structures*, 58, 105621, 2023.
- Peng, G. and Hung, Z. : Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures, *Construction and Building Materials*, 22(4), 593-599, 2008.
- Poon, C.S., Azhar, S., Anson, M, Wong, Y. : Strength and durability recovery of fire-damaged concrete after post-fire-curing, *Cement and Concrete Research*, 31, 1307-1318, 2001.
- 新大軌, 吉田夏樹, 木野瀬透, 安達丈 : 加熱雰囲気がセメントペーストの結晶相変化と炭酸化に及ぼす影響とコンクリートの火害による中性化メカニズムに関する考察, セメント・コンクリート論文集, 75(1), 58-65, 2021.
- 澤田巧, 福手勤, 井上雄太, 小笠原哲也 : 表面含浸材の基本性能とひび割れ改質硬化に関する検討, コンクリート工学年次論文集, 32(1), 2010.
- 日本建築学会(AIJ) : 耐火性ガイドブック, 2017.2.
- 室谷卓実, 小出至也, 五十嵐心一 : 異なるけい酸塩系表面含浸材の微細ひび割れに対する補修効果の比較, コンクリート年次論文集, 36(1), 2014.

第4章 加熱で劣化した大型供試体の改質材による補修実験

4.1 はじめに

本章では、第2章で検討したけい酸リチウム系の改質材を用いて、高温加熱で劣化した大型のコンクリート供試体の補修実験を行った。補修方法として、改質材を簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法[JCMA2022] (図-4.1 に工法概念図を示す。) に用いられる圧入工法への適用を検討した。改質材の圧入による実構造物の補修イメージを図-4.2 に示す。補修効果の検証方法としては、機械インピーダンスや、コア削孔による圧縮強度の測定、促進中性化試験、塩化物イオン浸透抵抗性試験などを行った。さらに、イオンクロマト分析により、圧入工法による改質材の浸透範囲を考察した。

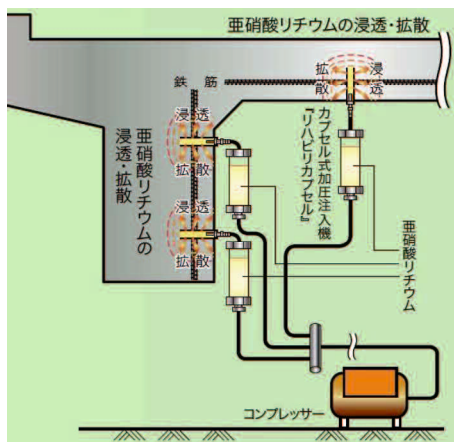


図-4.1 簡易型内部圧入工法概念図
[JCMA2022]

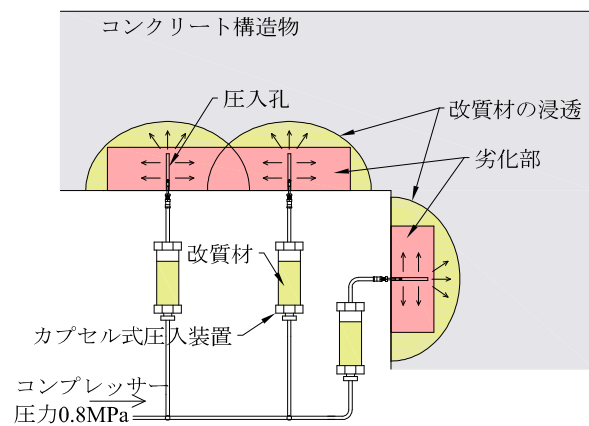


図-4.2 改質材の圧入による補修イメージ

4.2 実験概要

実験フローを図-4.3 に示す。

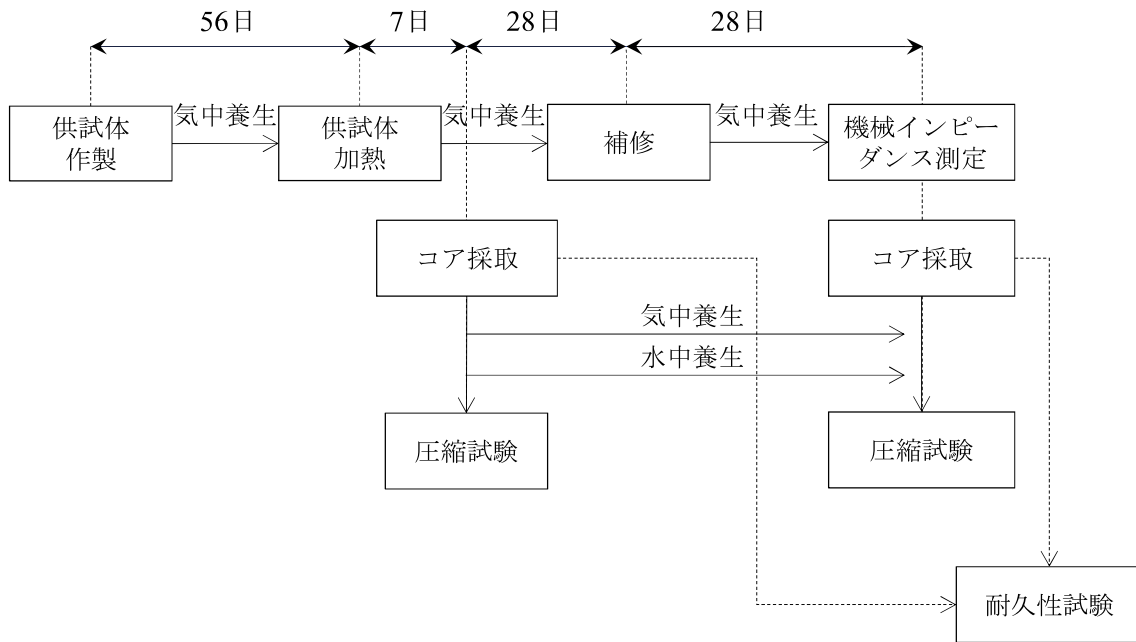


図-4.3 実験フロー

4.2.1 大型コンクリート供試体

供試体の調査と力学性能を表-4.1に、用いた材料を表-4.2に、供試体の概要図を図-4.4に示す。供試体は 1,150mm×1,150mm×300mm（以下、フルサイズ供試体と称す。）または 1,150mm×575mm×300mm（以下、ハーフサイズ供試体と称す。）の無筋のコンクリート供試体とした。供試体寸法を2パターンとした理由は、フルサイズ供試体だけではコア採取に必要な面積が不足し、耐久性試験用の必要コアの採取が出来なかったため、実験の効率性を考慮してハーフサイズの供試体を作製した。供試体内部の温度を測定するために、一部の供試体内部に加熱表面から25mm間隔で150mmまで計7個のK型熱電対を設置した。供試体打設後3日で脱型し、加熱試験まで温湿度を管理していない室内で56日間自然養生した。なお、供試体打設時にはφ100mm×高さ200mmのテストピースを併せて作製し、供試体と同条件で養生して材齢28日の強度や、大型供試体の加熱時の含水率の推定に用いた。

表-4.1 実験に用いたコンクリートの調合と力学性能

シリーズ	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)					力学性能 (材齢 28 日)	
		W	C	S	G	AD	圧縮強度 (N/mm ²)	ヤング係数 (kN/mm ²)
C29	84.8	190	224	987	924	0.67	28.5	34.1
C53	65.1	168	258	912	963	1.55	52.5	43.3

表-4.2 実験に用いたコンクリートの使用材料

記号	種類(骨材タイプ)	骨材の粒度 (ブレン値)	密度 (g/cm ³)	粗粒率
水	地下水		1.00	-
C	早強ポルトランドセメント	(4400cm ² /g)	3.14	-
S	砕石(安山岩)	0-5mm	2.64	2.68
G	砕石(硬質粘板岩)	5-20mm	2.68	6.70
AD	高性能減水剤	-	1.04	-

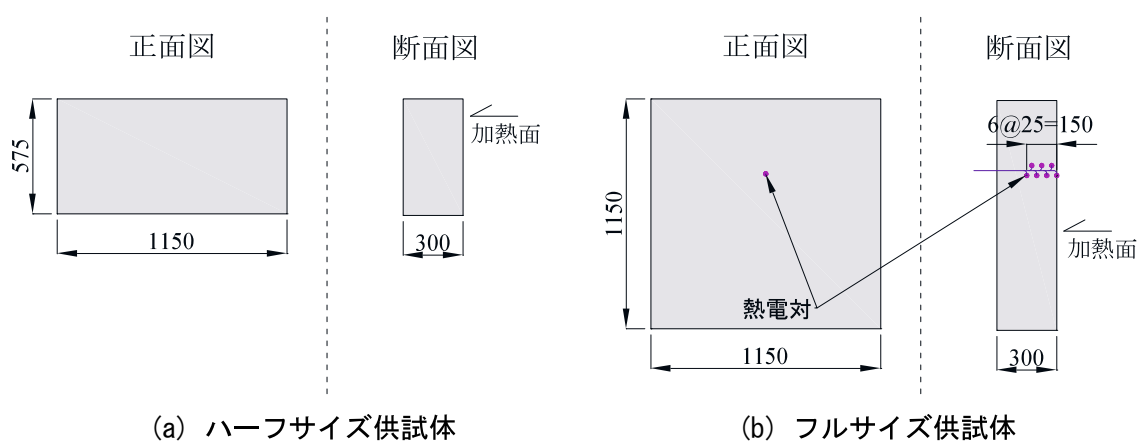


図-4.4 供試体概要

4.2.2 供試体の加熱・冷却方法

加熱は最大加熱有効面が幅 3,050mm，高さ 3,380mm のガス式（熱源：プロパンガス）の加熱炉で行った。加熱中の様子を図-4.5 に示す。なお，加熱面はコンクリート打設時の型枠側とした。一度の加熱でフルサイズ供試体の場合は2体，ハーフサイズ供試体を混合する場合はフルサイズ供試体1体とハーフサイズ供試体2体を組み合わせて計3体の供試体の加熱を行った。架台に固定して加熱するため，架台固定部は加熱されず，加熱有効範囲はフルサイズ供試体で1000mm×1000mm，ハーフサイズ供試体で500mm×1000mmである。加熱にあたっては，炉の上側に熱電対を埋設した供試体を配置し，熱電対により加熱表面と供試体内部の温度を計測した。加熱炉の昇温速度はISO標準加熱曲線に準拠し，供試体加熱表面から100mmの距離に設置したシース型熱電対の計測温度でコントロールした。加熱時間による劣化程度の違いが補修効果に与える影響を検討するために，既往研究[春畑 2021]を参考にして，50分と130分の2パターンで加熱を実施した。加熱後は加熱炉に設置したまま2～3時間放冷した後，加熱炉から取り外して室内で放冷した。放冷後は屋外に移動し，次の工程までブルーシートで覆って保管した。

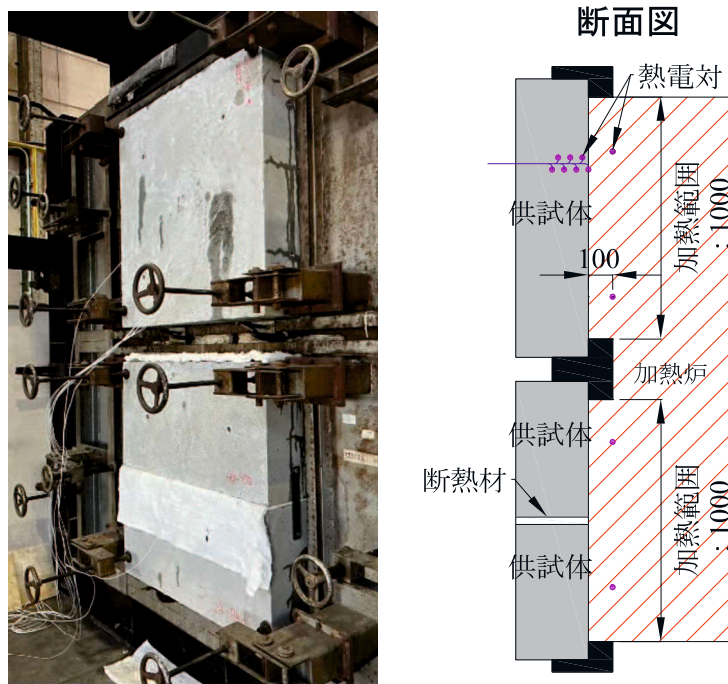


図-4.5 加熱概要

4.2.3 補修方法

(1) 補修実験に用いた改質材の調合

改質材は、第2章の結果により、Na/Si モル比 0.50~1.25 および固形分濃度 20%以下の場合にコンクリートへの浸透性が高い。Na/Si モル比が高いほど、火害によって中性化したコンクリートへのアルカリ性の付与能力は高くなると推察されるが、日本では NaOH 濃度が 5.00%以上の水溶液は劇物に指定され、工事への使用が難しくなるため、本実験では NaOH 濃度が 5.00%以下となるように Na/Si モル比は 0.75 とした。表-4.3 に実験に用いた改質材の成分を示す。なお、改質材は、けい酸リチウム水溶液 (SiO₂: 21.2%, Li: 2.9%), pH (25°C) : 10.7, 比重 1.208, 粘度 (25°C : 11.3N/mm²·s) に NaOH (JIS K 8576 適合品, 純度 ≥ 97%の粉体) および水道水を混合して調整した。

表-4.3 改質材の化学組成

SiO ₂	Li ₂ O	H ₂ O	NaOH	Na/Si モル比	固形分率 (%)
8.39%	1.26%	86.16%	4.19%	0.75	13.84

(2) 改質材による補修方法

加熱から 35 日後に、改質材の圧入を行った。圧入方法の概要を図-4.6 に示す。圧入方法は内部圧入を主としたが、圧入方法の違いが改質材の浸透に与える影響を検討するために、C29 供試体については外部圧入も実施した。内部圧入は、簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法[JCSMA2022]で用いられる圧入器具をそのまま用いたものであり、コンクリート用ハンマードリルを用いてφ10mm、深さ 100mm の圧入孔を削孔し、パッカーを固定して圧入孔から改質材を圧入した。一方、外部圧入は、既往研究[金氏ら 2017; 波田野ら 2019]を参考に、本実験のために新たに開発したものである。外部圧入装置をグリップアンカーによってコンクリート表面に固定し、表面から直径 60mm の範囲で改質材を圧入した。なお、外部圧入による補修後の供試体は、浸透範囲の検討にのみ使用した。つまり、力学性能と耐久性に関する実験は、内部圧入によって補修を行った供試体を用いた。また、圧入方法によらず、圧力は 0.8MPa とした。カプセルの容量は 150ml であるため、カプセル内の改質材を補充しながら圧入を行った。図-4.7 に圧入孔の位置を、写真-4.1 に圧入状況を示す。圧入は、フルサイズ供試体の場合、1 孔あたりの改質材の浸透範囲を調べるために 1 孔のみから行った。一方、ハーフサイズ供試体の場合は、供試体に効率よく改質材を浸透させるために、2 孔から行った。

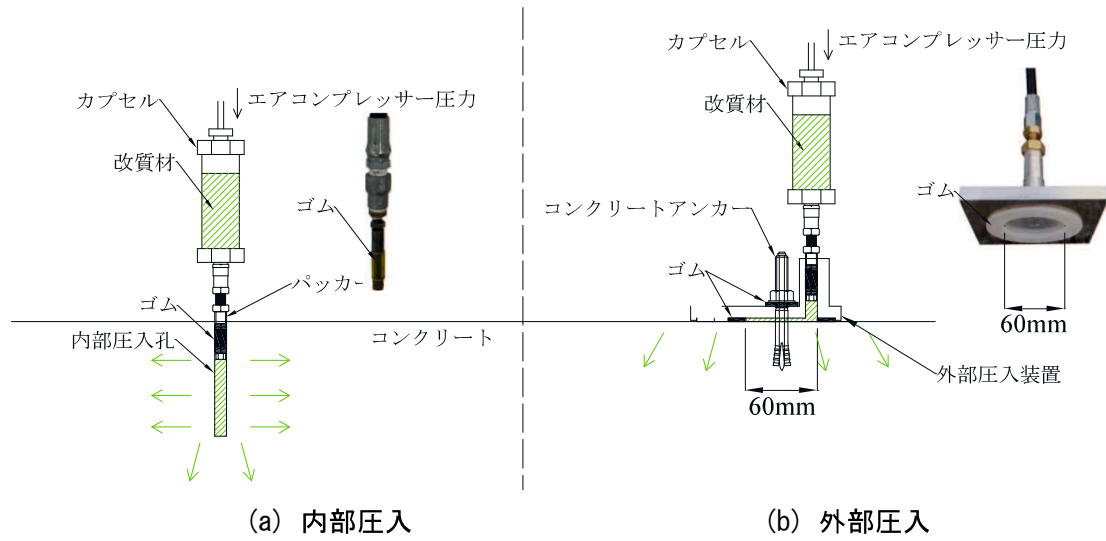


図-4.6 内部圧入と外部圧入の概要図

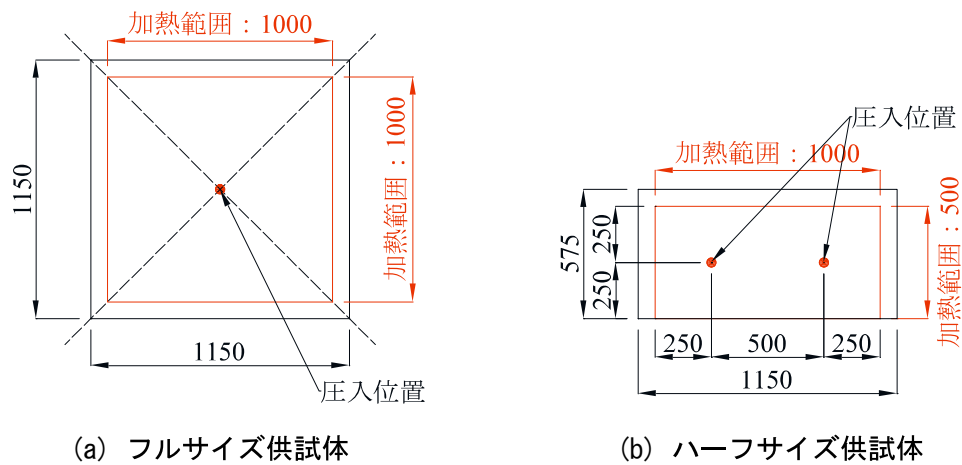


図-4.7 圧入位置（供試体正面図）

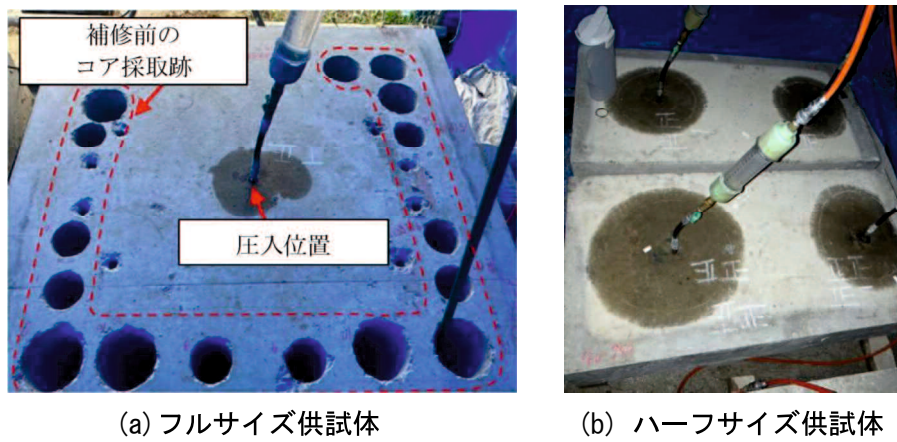


写真-4.1 改質材圧入状況（内部圧入）

4.3 加熱後の劣化状況および補修効果の検証方法

4.3.1 コア採取による測定

加熱後および加熱・補修後の供試体から図-4.3 に示したスケジュールで湿式コアドリルを用いて直径 75mm または直径 100mm の貫通コアを採取し、各試験を行った。コアの採取時期および採取後の養生条件を表-4.4 に、各試験の概要を以下に示す。

表-4.4 コア採取時期および採取後の養生条件

未加熱	テストピースを用いて試験を行った。
加熱後	供試体加熱から7日後にコアを採取した。加熱後の養生条件が性能に与える影響を検討するため、採取後のコアの養生方法は、以下(a)～(c)の3パターンとした。(a)コア採取直後、(b)コア採取後に56日間気中養生、(c)コア採取後に56日間水中養生
加熱・補修後	内部圧入による補修後にコアを採取した。改質材の圧入による補修の有効範囲を検証するために、コア採取位置は圧入孔から80mm、160mm、240mmの3パターンとした。コア採取後は、気中養生し、補修から28日後に試験を行った。

(1) 圧縮試験

フルサイズ供試体から採取した直径 75mm のコアを用いた。コアの加熱面側を残して直径 75mm×高さ 150mm に成型し、力学性能測定用供試体とした。圧縮試験は、JIS A 1108 に準拠して行った。なお、圧縮試験前には、加熱面の反対側の載荷面を研磨した。加熱面は加熱による劣化が著しく、研磨時に供試体が破損する恐れがあったため、研磨は実施していない。ただし、加熱面は供試体の型枠面であり、平坦であるため、未研磨が測定値に及ぼす影響は少ないと判断している。

(2) 塩化物イオン浸透抵抗性試験

塩化物イオン浸透抵抗性試験を JSCE-K-571-2005 (表面含浸材の試験方法 (案)) に準じて行った。供試体は、未加熱の測定にはφ100mm×高さ 200mm のテストピースを用いた。加熱後および加熱・補修後の測定には、ハーフサイズ供試体から採取した直径 100mm のコアを用いた。また、一般的に用いられている表面含浸工法と比較するために、改質材の調査に用いたけい酸リチウムの原液 (固形分率 24.0%) を、加熱後の供試体加熱面に塗布したパターンも作製した。塗布方法は、塗布と乾燥を3回繰り返し、3度塗りとした。コアは、加熱面側を残して直径 100mm×高さ 200mm に成型して試験に用いた。コアの加熱面 (圧入面) 以外からの水溶液の浸透を防ぐために、写真-4.2 に示すように加熱面以外はエポキシ樹脂系の塗料でシールして密閉した。密閉後に、各コアの質量を測定した後、23±2℃に調整した塩分溶液 (NaCl 濃度 10%) に 28 日間浸漬した。28 日後に塩分溶液から取り出し、

表面を布で拭いた後、質量を測った。その後、直ちに万能圧縮試験機を用いて割裂し、割裂面に 0.1mol/L の硝酸銀を噴霧して呈色状況から塩分浸透深さを測定した。



写真-4.2 塩化物イオン侵入抵抗性および中性化深さに用いた供試体

(3) 促進中性化試験

促進中性化試験を JSCE-K-571-2005 に準じて行った。未加熱の測定には、 $\phi 100\text{mm} \times$ 高さ 200mm のテストピースを用いた。加熱後および加熱・補修後の測定には、ハーフサイズ供試体から採取した直径 100mm のコアを用いた。また、塩化物イオン侵入抵抗性と同じくけい酸リチウムの原液を 3 度塗りしたパターンも作製した。コアの加熱面側を残して直径 $100\text{mm} \times$ 高さ 200mm に成型し、コアの加熱面（圧入面）以外の影響を排除するために、加熱面以外をエポキシ樹脂系の塗料でシールした。促進中性化試験は、JIS A 1153（コンクリートの促進中性化試験方法）に準拠し、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $60 \pm 5\%$ 、二酸化炭素 $5.0 \pm 0.2\%$ の条件下で 28 日間行った。その後、万能試験機を用いて割裂し、割裂面にフェノールフタレイン溶液（フェノールフタレイン 1%エチルアルコール溶液）を噴霧し、呈色部の深さをノギスで各 4 点計測し、平均値を測定値とした。さらに、力学性能試験後の加熱後および加熱・補修後のコアを用いて、促進中性化試験前の中性化深さも測定した。

(4) 熱重量示差熱分析(TG-DTA)による受熱温度の推定

加熱直後に採取したコアを用いて、示差熱重量分析試験（TG-DTA）により、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の定量分析を行った。測定装置は STA2500 (NETZSCH) を使用した。標準物質に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、 N_2 雰囲気中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1020°C まで上昇させた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、 $400\text{-}500^\circ\text{C}$ 付近の質量減少によって前章の式 (2.2) により推定した。

4.3.2 非破壊試験による強度の推定

改質材圧入後のフルサイズ供試体を用いて、機械インピーダンスの測定を行った。測定は、写真-4.3 に示すコンクリートテスター（NITTO 製）を用いて写真-4.4 のように測定し、反発時の加速度波形（図-4.8）から、式 (4.1) を用いて算出した。

$$Z_R = \frac{F_{max}}{V_R} = \frac{MA_{max}}{(\int_{T_2}^{T_3} A(t)dt)^{1.2}} \quad \text{式(4.1)}$$

[注] Fmax：最大打撃力，M：ハンマーの質量（380g），Amax：最大加速，A(t)：打撃波形（加速度）

測定は、に示す13×13の169点で行った。測定は1箇所あたり3回を行い、その平均値を測定結果とした。なお、機械インピーダンスの測定前には高周波容量式水分計を用いて表面水分率の測定を行い、その結果は4.2%であった。



写真-4.3 コンクリートテスター

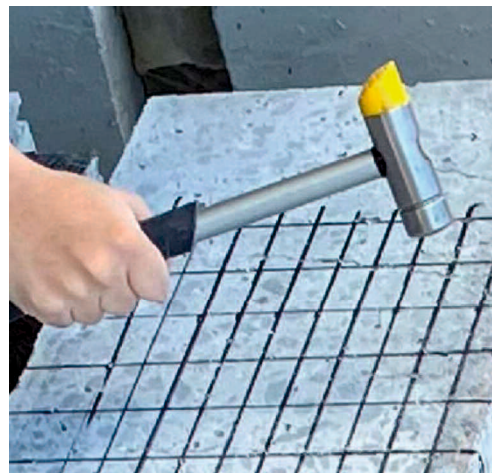


写真-4.4 機械インピーダンス測定の様子

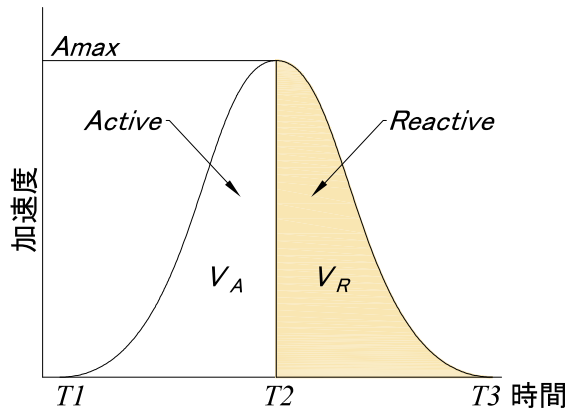


図-4.8 加速度波形の概要

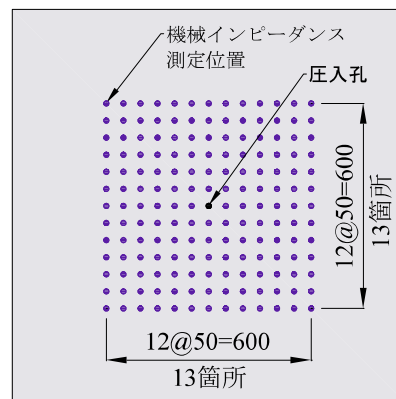


図-4.9 機械インピーダンスの測定位置

4.3.3 供試体切断とイオンクロマト分析による補修範囲の検討

補修後のコア削孔後に、改質材の浸透範囲を定量的に確認するために、図-4.10に示すように湿式のコンクリートカッターを用いて供試体を切断し、切断面からサンプルを採取してイオンクロマト分析を行った。分析対象は、改質材中の成分である Li 元素とした。分析条件は、TOSOHIC-2010 (TOSOH 製)を用いて、カラムは TSKgel guardcolumn SuperIC-C HS II と TSKgel SuperIC-Cation HS II(いずれも TOSOH 製)を用いた。溶離液は 3.0mmol/L の Methanesulfonic Acid と 2.7mmol/L の 18-Crown-6 を用いた。流速は 1.0ml/min とし、カラム温度は 40°C で使用した。抽出方法は、振動ミルでサンプルを微粉碎した後、試料 0.5g に対しイオン交換水 20ml を混合し、常温で 30 分超音波抽出した後、0.45 μ m のフィルターでろ過して分析サンプルとした。

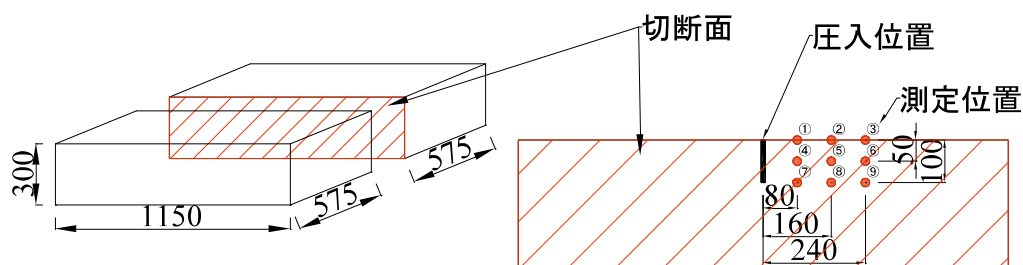


図-4.10 イオンクロマト分析のサンプル採取位置

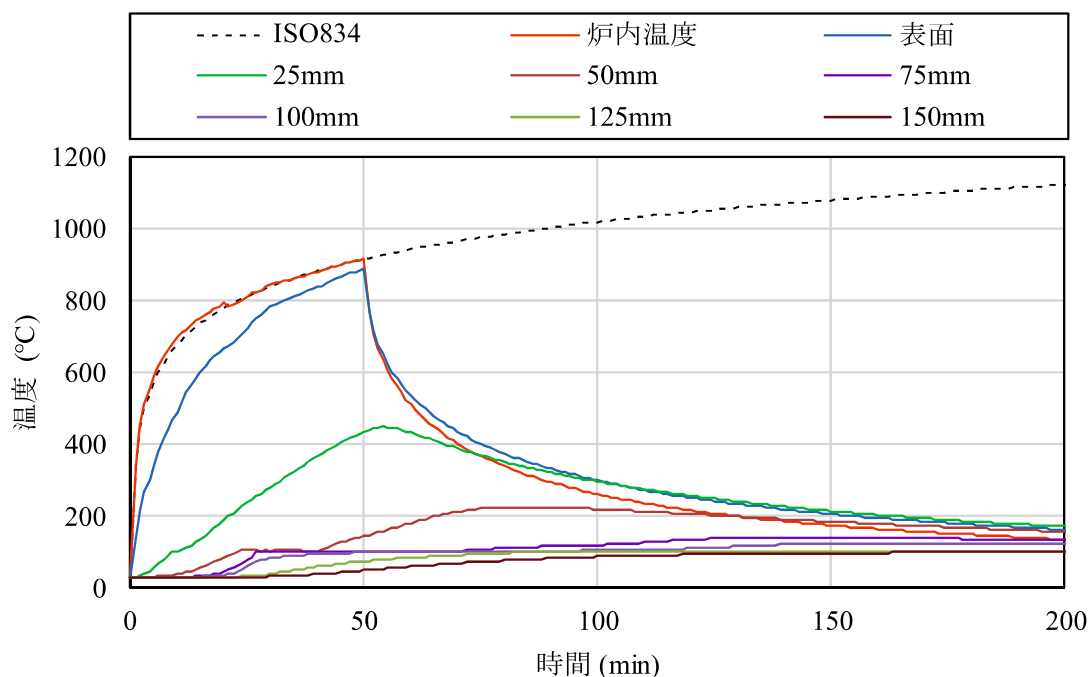
4.4 実験結果および考察

4.4.1 加熱時の供試体内部温度

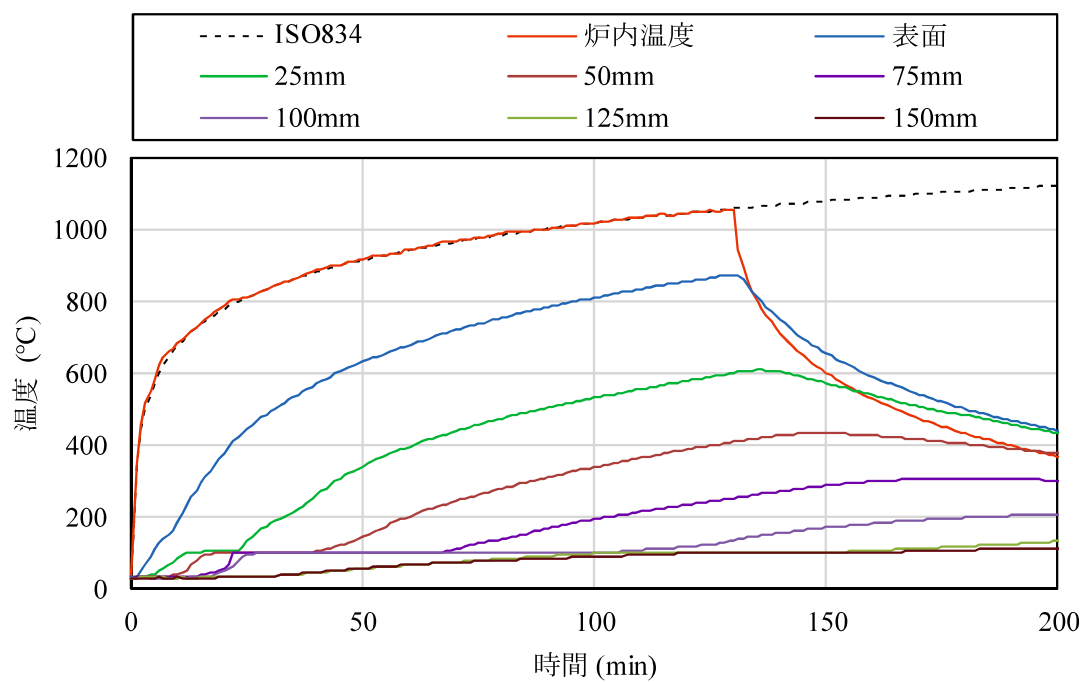
供試体に埋設した熱電対で測定した C29 と C53 供試体の温度履歴をそれぞれ図-4.11 および図-4.12 に、供試体内部の最高受熱温度と加熱面からの深さの関係を図-4.13 に示す。炉内温度はほとんど誤差なく ISO834 標準加熱曲線上をプロットした。ここで、供試体表面に設置した熱電対（図-4.11，図-4.12 凡例中表面）の温度は、本来炉内温度と一致するべきであるが、供試体打設時にコンクリート中に数 mm 程度埋もれたため、炉内温度よりも低い値を示した。また、全体の傾向として、表面は加熱終了とともに温度は低下したのに対し、25～150mm は加熱終了後も暫く温度は上がり続けた。

一般に、コンクリートは加熱されると 200°C以上でコンクリート強度が低下し、500°Cで圧縮強度は約 50%まで低下する（図-1.6 参照）。したがって、図-4.13 より、加熱時間 50 分の場合、加熱面からシリーズ C29 で 60mm，シリーズ C53 で 65mm の範囲でコンクリートの強度は加熱前と比較して低下しており、その内、加熱面から 20mm（シリーズ C29），15mm（シリーズ C53）の範囲は 50%以下まで低下したと推定できる。加熱温度 130 分の場合、加熱面からシリーズ C29 で 110mm，シリーズ C53 で 120mm の範囲でコンクリートの強度は加熱前と比較して低下し、加熱面から 40mm（シリーズ C29），25mm（シリーズ C53）では 50%以下まで低下したと推定できる。

これらの結果より、加熱時間が長いほどコンクリートの受熱温度と受熱深さ範囲は大きく、コンクリートの劣化程度は大きいことが分かった。加熱前のコンクリート強度と内部温度の関係について、春畑ら[2020]の報告によれば加熱前のコンクリート強度が高い方が内部温度は高くなるが、本研究ではその傾向は見られなかった。

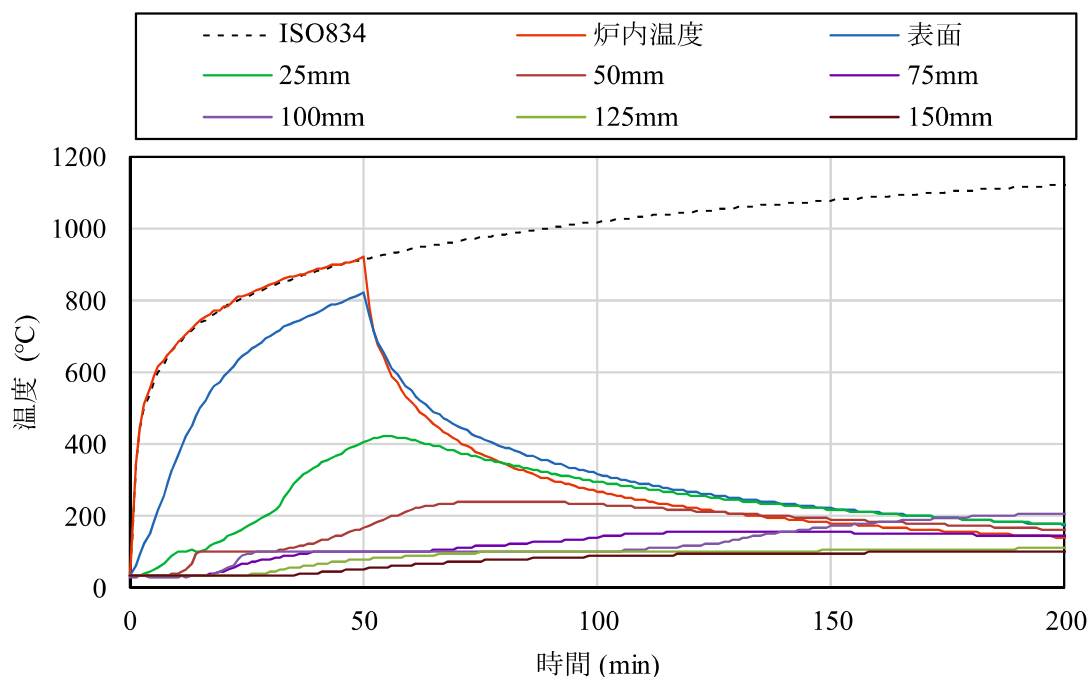


(a) 加熱時間 50 分

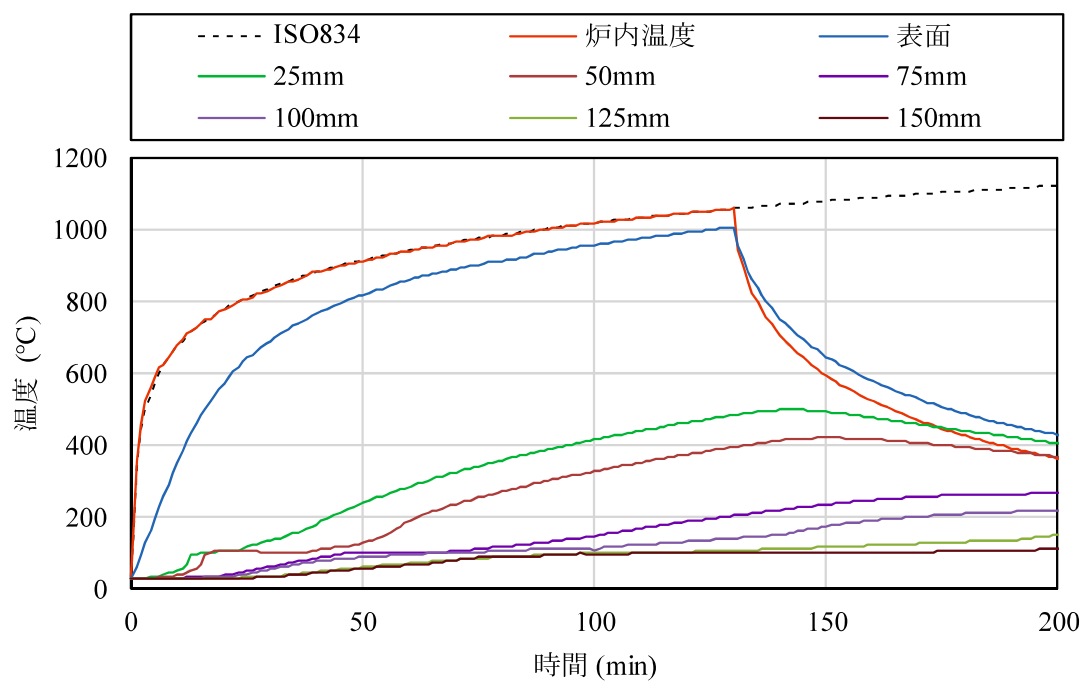


(b) 加熱時間 130 分

図-4.11 加熱時の供試体温度履歴 (C29 供試体)

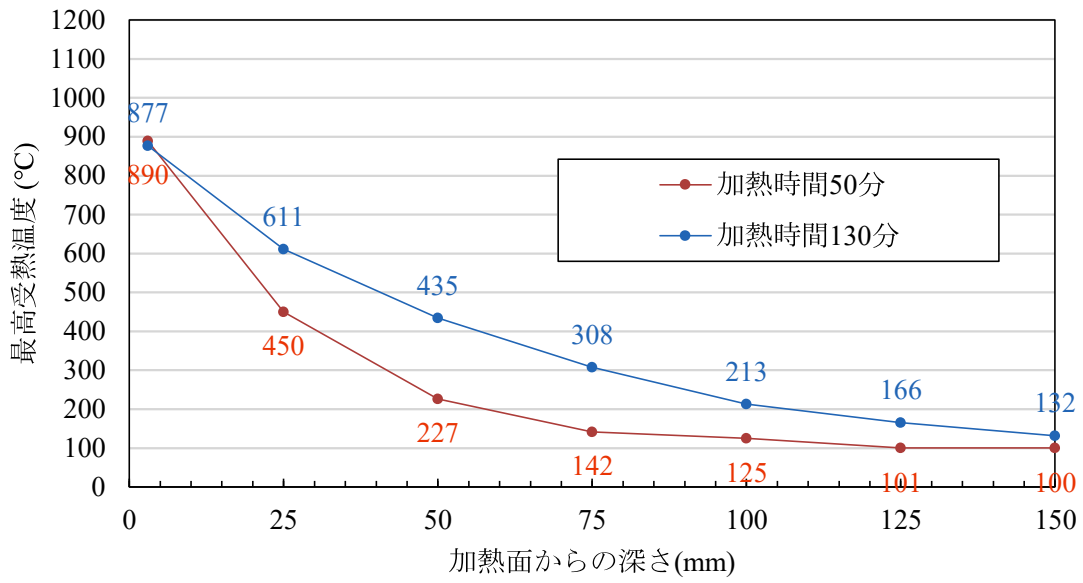


(a) 加熱時間 50 分

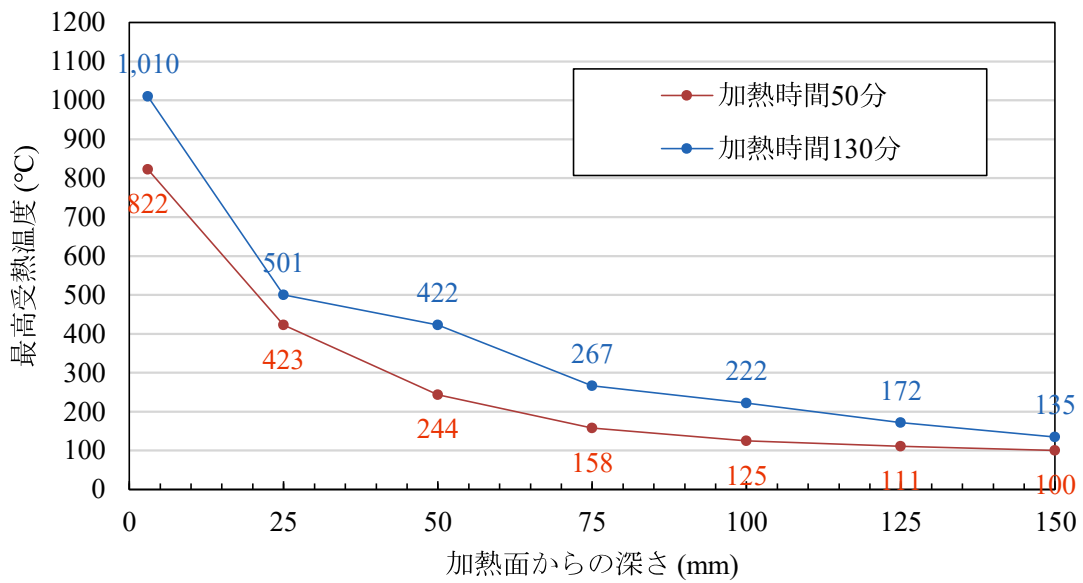


(b) 加熱時間 130 分

図-4.12 加熱時の供試体温度履歴 (C53 供試体)



(a) C29 供試体



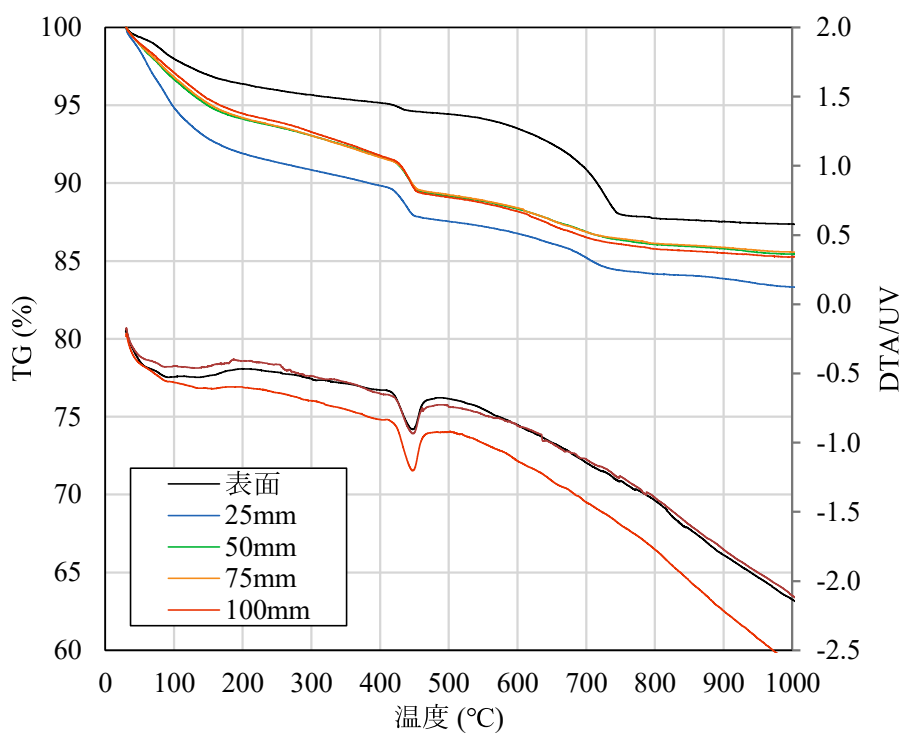
(b) C53 供試体

図-4.13 加熱時の最高受熱温度

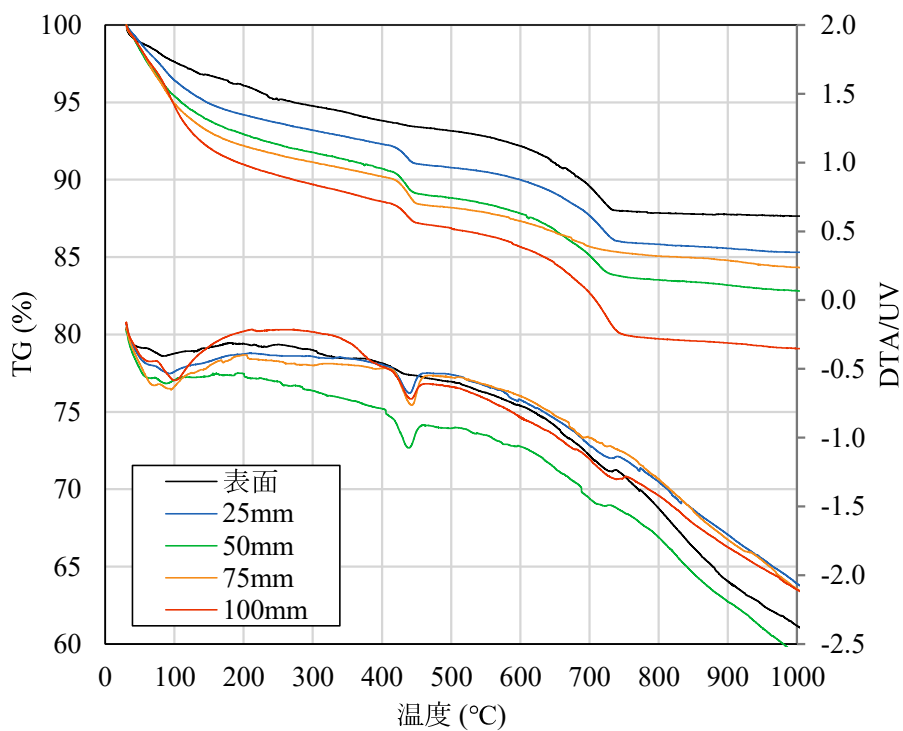
4.4.2 加熱後の劣化状況

(1) TG-DTA 分析

C29 と C53 供試体の加熱後の TG-DTA 分析の結果をそれぞれ図-4.14 および図-4.15 に示す。なお、C53 供試体の加熱時間 130 分の表層サンプルは、分析装置の不調により 750°C 以上のデータが欠損した。いずれの計測結果でも、450°C 付近に水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) の分解、750°C 付近に炭酸化カルシウム (CaCO_3) の分解を DTA 曲線で確認できた。全体の傾向として、質量減少はサンプルの含水状態の影響を大きく受けており、ばらつきはあるものの、表層部の質量減少が最も少なく、サンプル採取位置が加熱面に近いほど小さい傾向がみられた。特に、表層部では Ca(OH)_2 分解はほとんど DTA 曲線で確認出来ない。図-4.16 に加熱面からの深さごとの Ca(OH)_2 量を示す。いずれのパターンでも加熱面から深さ 50mm までの Ca(OH)_2 量は、加熱面に近いほど減少した。一方、50~100mm の範囲ではほぼ一定であった。このことから、加熱面から 50mm までは、400~500°C 以上で加熱され、50-100mm はそれ以下の温度であったことが推測される。この結果は熱電対から得られた温度履歴の結果と一致する。したがって、 Ca(OH)_2 量を測定することで、400~500°C の受熱履歴の有無を推定することが可能である。

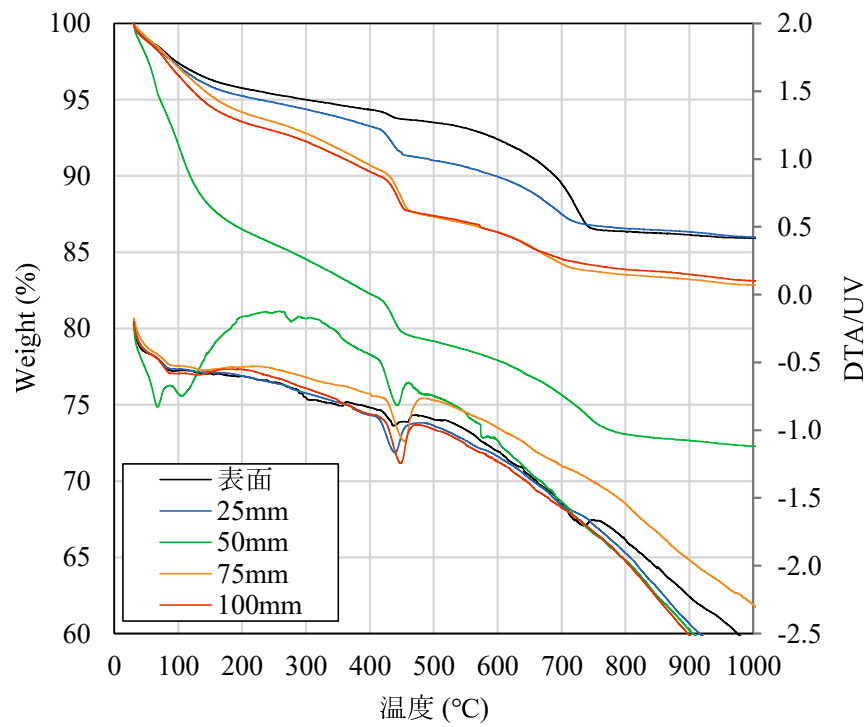


(a) 加熱時間 50 分

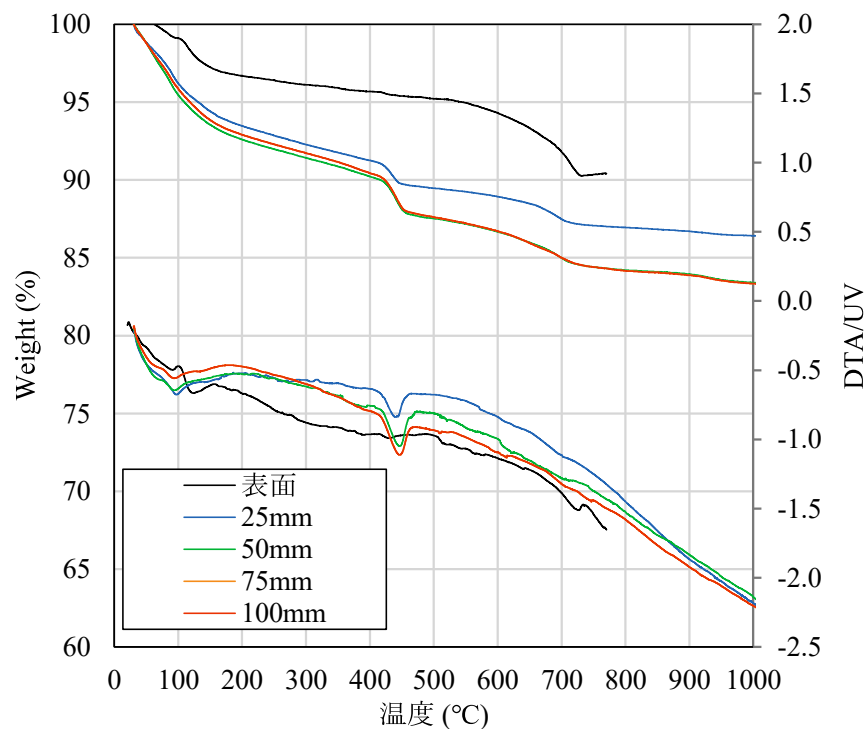


(b) 加熱時間 130 分

図-4.14 加熱後の加熱面からの深さごとの TG-DTA 分析結果 (C29 供試体)



(c) 加熱時間 50 分



(d) 加熱時間 130 分

図-4.15 加熱後の加熱面からの深さごとの TG-DTA 分析結果 (C53 供試体)

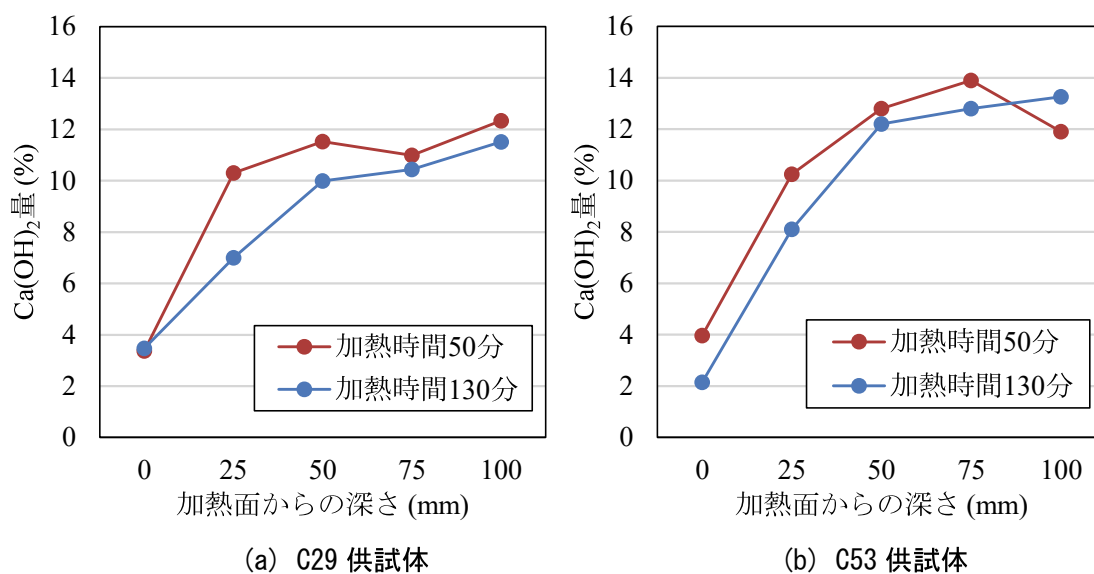
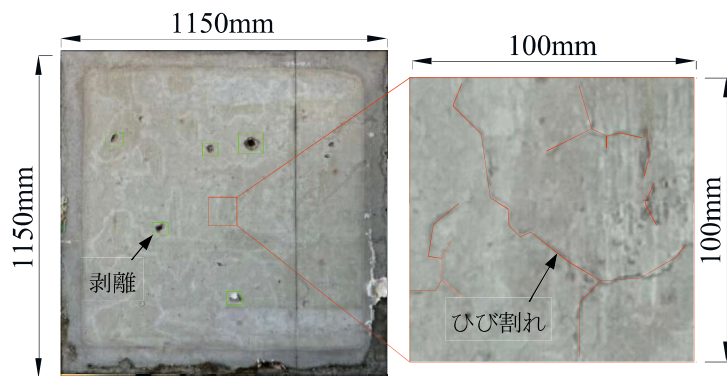


図-4.16 加熱面からの深さごとの水酸化カルシウム量

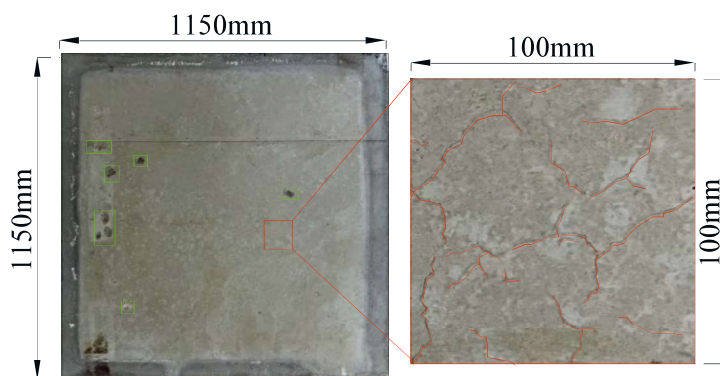
(2) 供試体加熱面および供試体切断面のひび割れ状況

C29 および C53 供試体の加熱直後の加熱面をそれぞれ図-4.17 および図-4.18 に示す。C29 供試体の場合、深さ1~3mm程度の剥離が数か所に生じた。また、撮影時の光の加減により写真では供試体の色を判断しにくい。加熱後の受熱面は、加熱時間50分の場合に灰白色、加熱時間130分の場合には淡黄色にそれぞれ変化していたことを目視で確認した。C53 供試体についても、C29 供試体と同様の傾向がみられた。ただし、ひび割れや、剥離はC53 供試体が少なかった。

さらに、供試体切断後の切断面を図-4.19 および図-4.20 に示す。供試体切断面は、加熱面に対して垂直方向のひび割れが見られた。いずれの供試体でも、加熱時間50分に比べて130分の場合にひび割れは多いことが確認された。この加熱面に対して垂直のひび割れは、表面の加熱により熱勾配が生じて発生したと考えられる。また、供試体は加熱時に架台によって固定されており、加熱によって収縮したコンクリートが架台によって拘束されたこともひび割れの原因と考えられる。

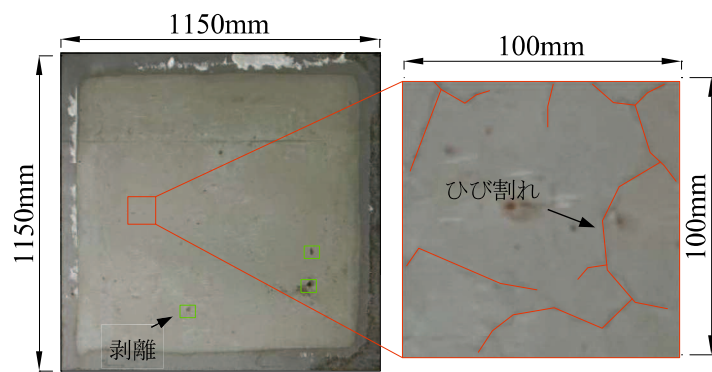


(a) 加熱時間 50 分

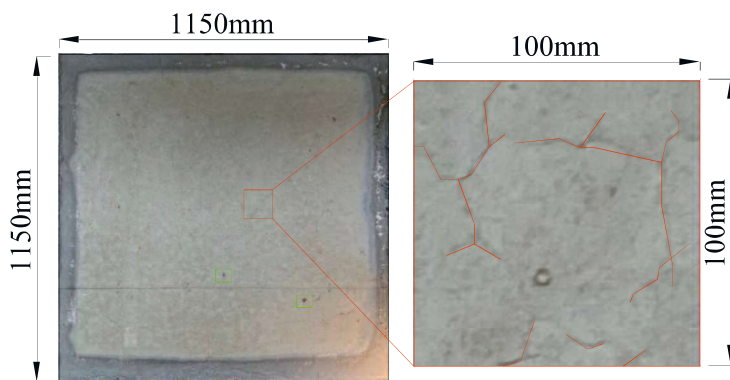


(b) 加熱時間 130 分

図-4.17 加熱直後の加熱面の変状 (C29 供試体)

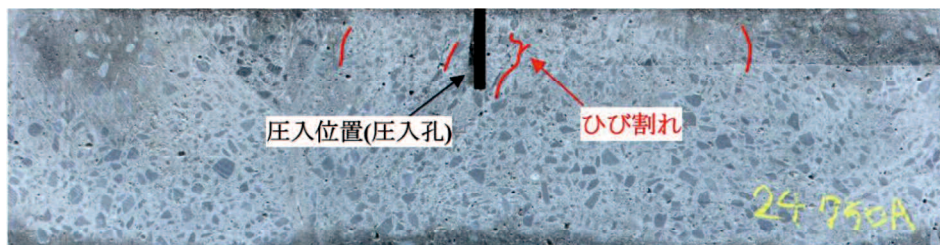


(a) 加熱時間 50 分

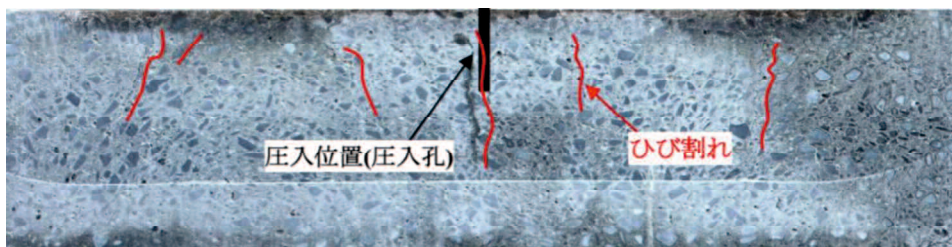


(b) 加熱時間 130 分

図-4.18 加熱直後の加熱面の変状 (C53 供試体)

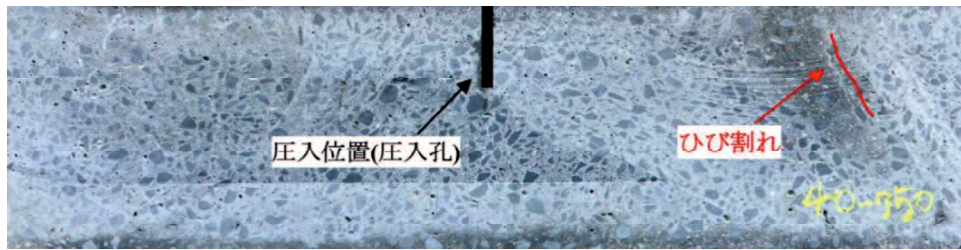


(a) 加熱時間 50 分

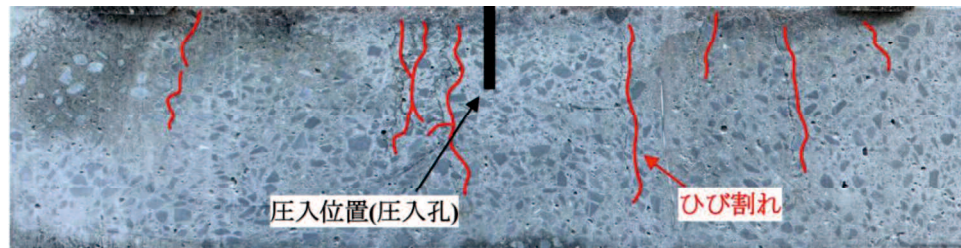


(b) 加熱時間 130 分

図-4.19 供試体切断面のひび割れ状況 (補修後に供試体切断) (C29 供試体)



(a) 加熱時間 50 分



(b) 加熱時間 130 分

図-4.20 供試体切断面のひび割れ状況（補修後に供試体切断）（C53 供試体）

4.4.3 圧入工法による改質材の浸透性

改質材の圧入量と圧入時間の関係を図-4.21に、内部圧入と、外部圧入の圧入停止後の供試体表面をそれぞれ図-4.22、図-4.23に示す。

内部圧入において、加熱時間50分の場合、C29供試体およびC53供試体どちらも圧入開始から30時間程度で圧入速度は低下し始め、45時間程度で圧入はほとんど停止したため、47時間で注入を停止した。このとき、圧入量はC29供試体で3,150ml、C53供試体で2,250mlであった。一方、加熱時間130分の場合、圧入時間の経過とともに注入速度は僅かに低下したものの、実験内では圧入が止まることはなかった。そのため、浸透によると思われる表面からの染み出しが直径500mm程度となった圧入量3,750mlで注入を停止した。このとき、圧入開始から、C29供試体は約17時間、C53供試体は約33時間であった。このことから、加熱時間が同じ場合、加熱前の強度が高いほど圧入時間は長くなることが分かった。

圧入速度は外部圧入の場合、内部圧入と比較して著しく大きく、加熱時間に関わらず圧入開始から5時間程度で3,750mlの改質材が圧入された。この圧入方式による圧入速度の違いは、内部圧入方式の場合、直径10mm、深さ100mmの圧入孔が加圧されるのに対し、外部圧入方式の場合、加熱による劣化が著しい加熱面が直接加圧されるためであると考えられる。

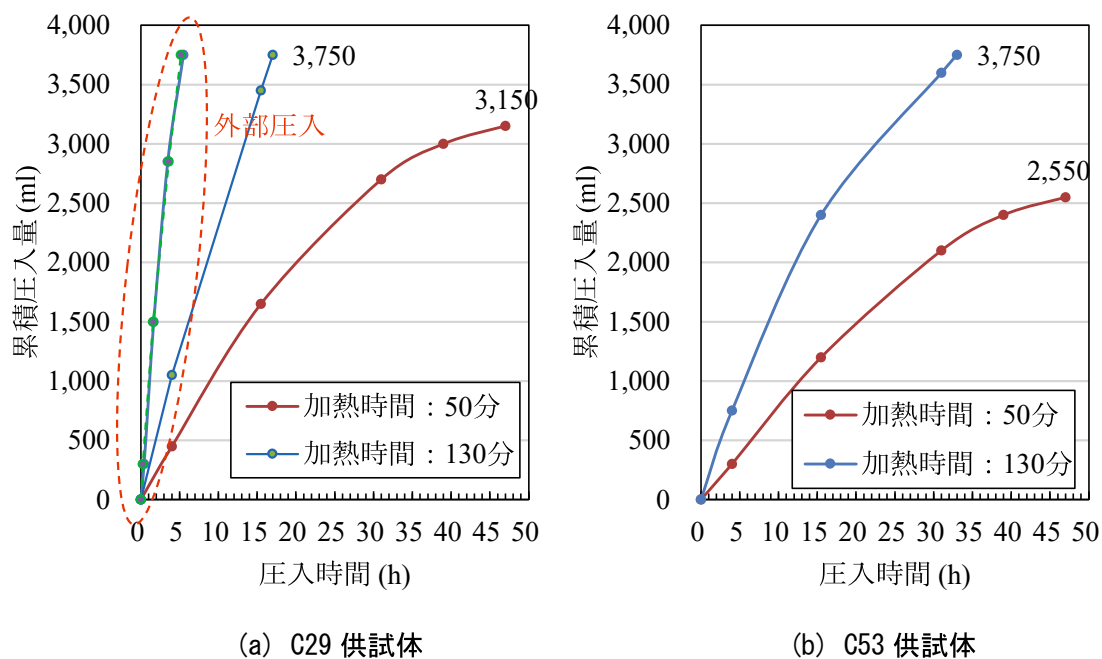


図-4.21 圧入時間と累積圧入量

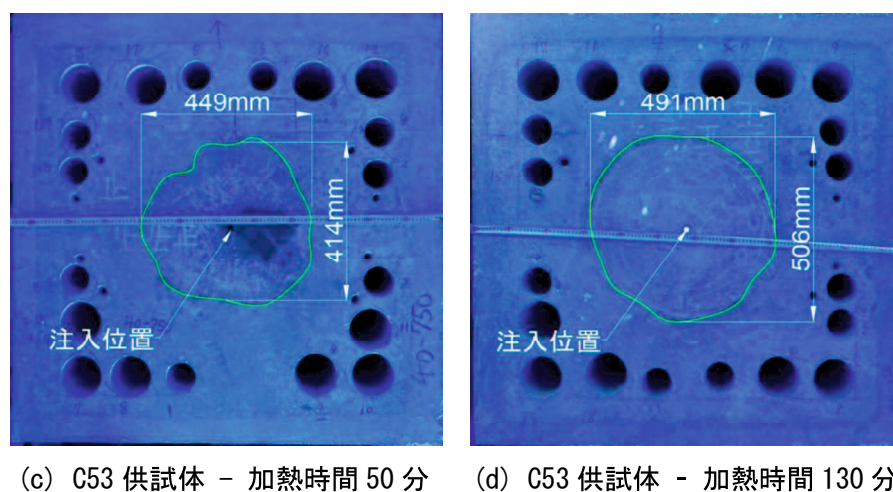
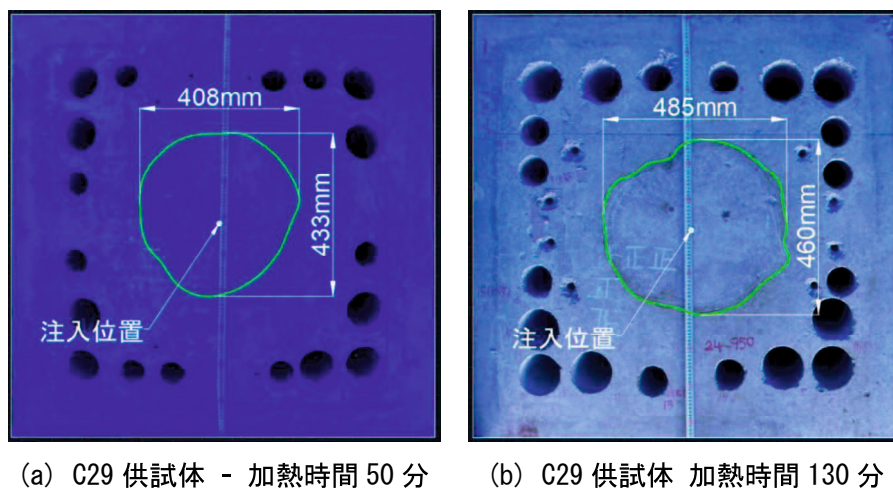


図-4.22 圧入終了時の供試体状況（内部圧入）

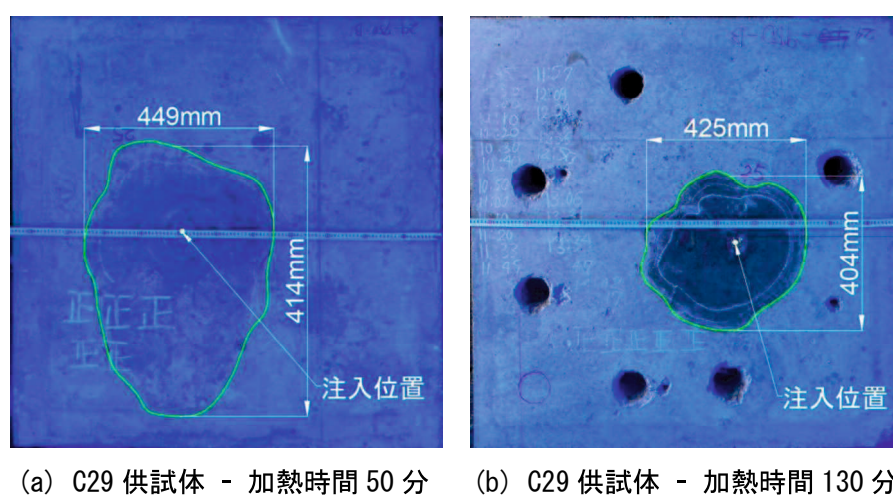


図-4.23 圧入終了時の供試体状況（外部圧入）

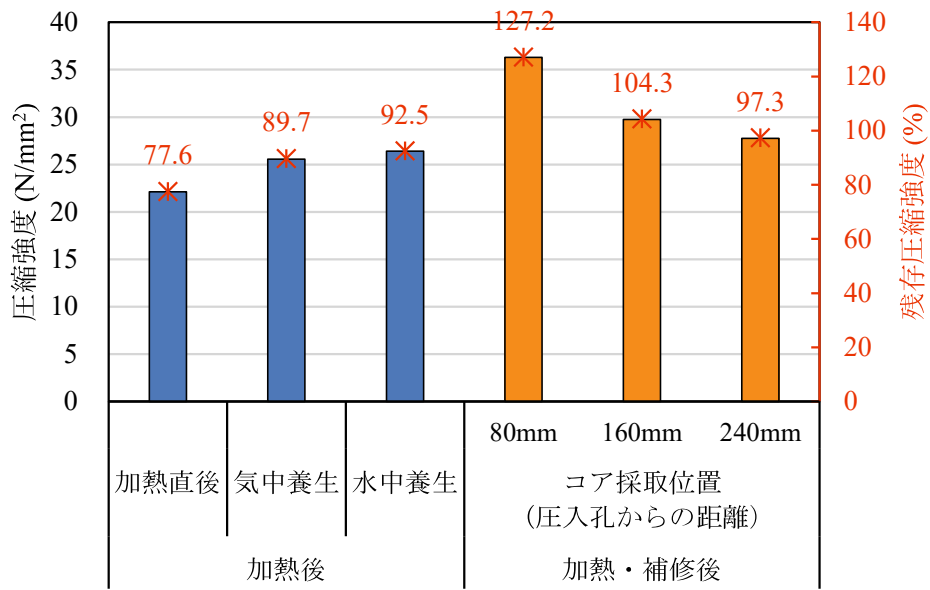
4.4.4 コンクリートコアによる圧縮強度の測定結果

C29 と C53 供試体の圧縮強度の測定結果をそれぞれ図-4.24 および図-4.25 に示す。残存圧縮強度は、未加熱のテストピースの材齢 28 日圧縮強度（表-4.1 参照）を 100%として算出した。

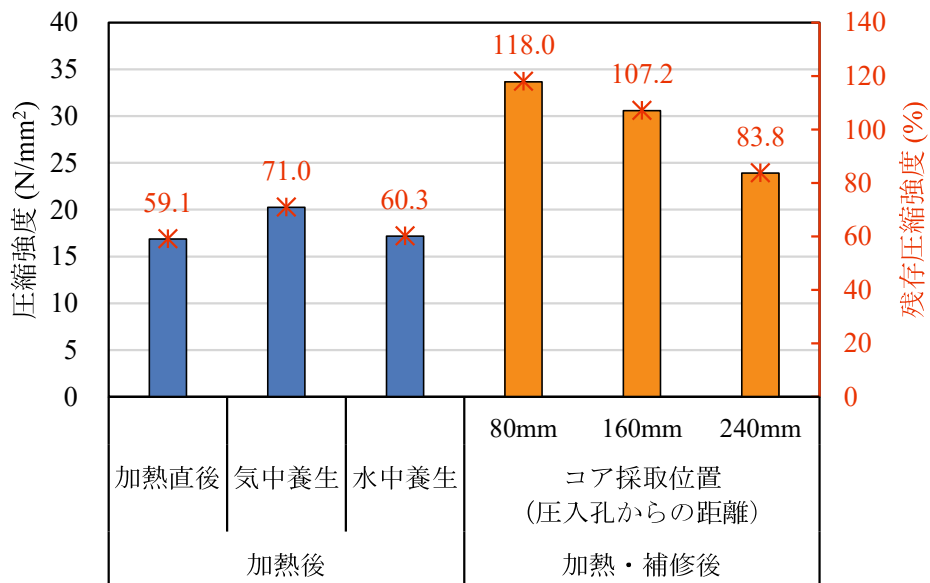
C29 供試体は、加熱時間 50 分の場合、図-4.24(a)に示すように、加熱後未補修のパターンは加熱直後に残存強度は 77.6%まで低下したが、その後に加熱養生や水中養生を行うことでそれぞれ 89.7%、92.5%まで回復した。一方、加熱後に補修した場合は、圧入孔に近いほど残存強度は高い傾向が見られ、圧入孔から 80mm で 127.2%、160mm で 104.3%と、加熱前の強度を超えた。加熱時間 130 分の場合、図-4.24(b)に示すように、50 分加熱と同様の傾向がみられた。ただし、加熱後未補修の場合は、気中養生の残存強度が水中養生を上回った。加熱時間によらず、圧入孔から 240mm の距離の場合でも加熱後に気中養生や水中養生を行った場合と比較して圧縮強度は高いことから、圧入された改質材は、圧入孔から水平距離 240mm まで浸透したと判断した。

一方、C53 供試体は、加熱時間 50 分の場合、図-4.25(a)に示すように、加熱後未補修のパターンは加熱直後に圧縮強度は 51.0%まで低下し、その後の気中養生により 65.9%まで回復した。一方、水中養生を行った場合は、83.8%まで回復した。加熱後に補修を行った場合は、圧入孔に近いほど圧縮強度は高い傾向が見られ、圧入孔から 80mm の水平距離のコンクリートの圧縮強度は加熱前の 97.6%まで回復した。一方、圧入孔から 160mm と 240mm 離れたコンクリートの圧縮強度はそれぞれ加熱前の 81.0%および 78.2%であり、水中養生した場合と同程度の回復であった。これらの結果から、加熱時間 50 分の場合、注入された改質材は圧入孔から 80mm まで十分に浸透したが、160mm、240mm の範囲では改質材の有効成分の浸透が不十分であったことが示唆される。加熱時間 130 分の場合、図-4.25(b)に示すように、50 分加熱の場合と概ね同様の傾向があり、加熱直後の残存圧縮強度は 33.7%しかなかった。気中養生や水中養生を行った後に、それぞれ 48.3%、71.4%まで回復した。しかし、加熱後補修の場合は、圧入孔から 80mm と 160mm 離れたコンクリートの圧縮強度はそれぞれ加熱前の 96.3%、86.4%まで回復した。一方、240mm の距離の場合、残存圧縮強度は 47.8%にとどまった。これらの結果により、130 分加熱の場合は、改質材は圧入孔から 160mm の範囲までは浸透したと判断した。

C29 と C53 供試体を比較すると、同じ加熱時間なら強度の大きい C53 供試体の強度低下が大きい。これは、既往研究と一致する[吉村 1970; 安部ら 1999]。また、十分に改質材が浸透したとみられる範囲の残存圧縮強度は、C29 供試体（加熱前の強度を超えた）が高い。ただし、回復程度は、いずれのパターンでも補修後の残存強度は加熱直後と比較して+50%と同程度であった。

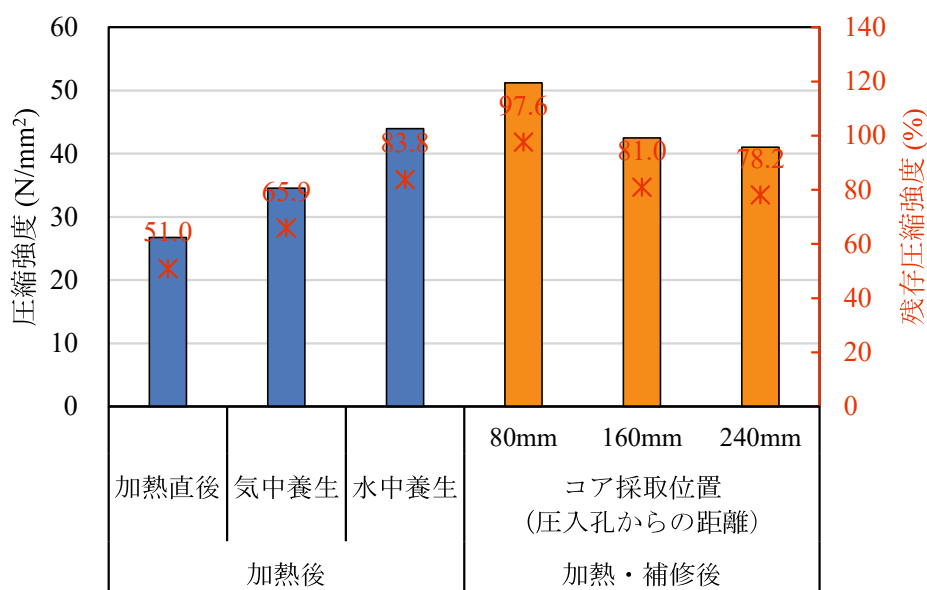


(a) 加熱時間 50 分

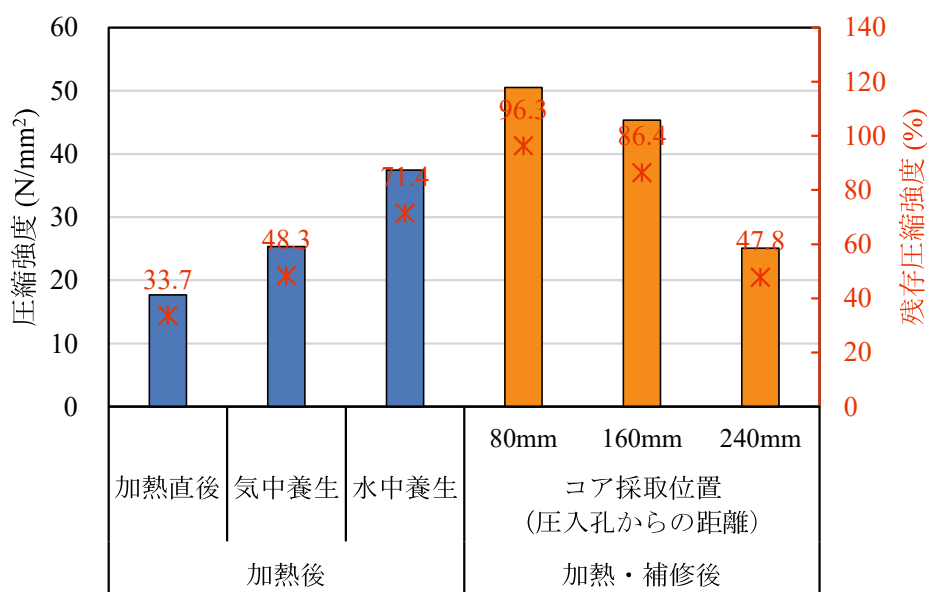


(b) 加熱時間 130 分

図-4.24 補修前後の圧縮強度 (C29 供試体)



(a) 加熱時間 50 分



(b) 加熱時間 130 分

図-4.25 補修前後の圧縮強度 (C53 供試体)

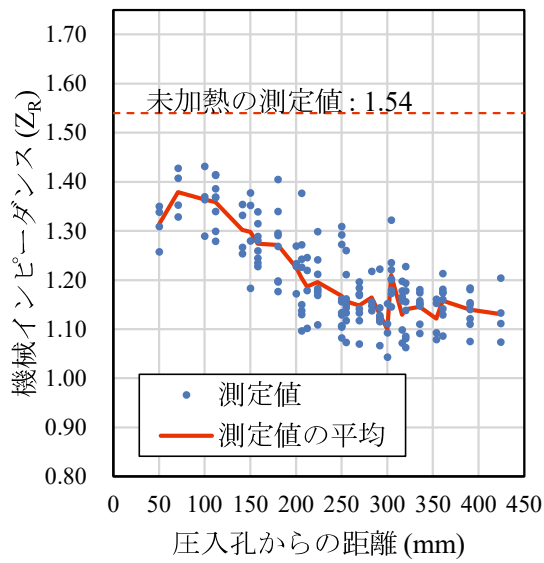
4.4.5 機械インピーダンスによる強度の推定結果

図-4.26 にコンクリートテスターによる機械インピーダンスの測定結果を圧入孔からの水平距離で整理して示す。なお、加熱前の機械インピーダンスは、C29 供試体で 1.54、C53 供試体で 1.67 であった。

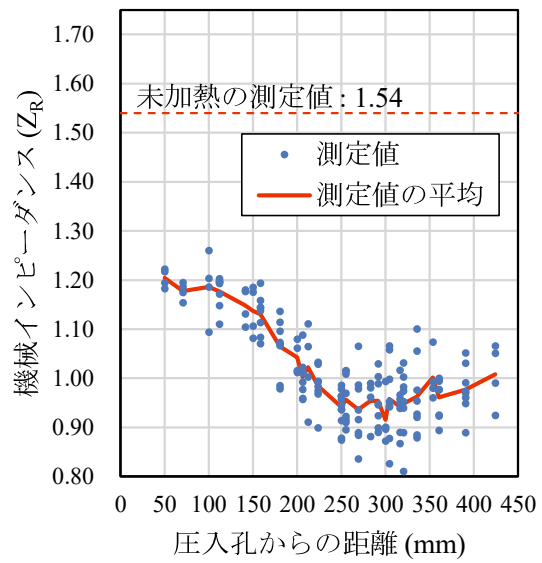
C29 供試体の機械インピーダンスの測定結果を図-4.26 (a) (b) に示す。加熱時間 50 分の場合、圧入孔からの水平距離が 250mm 以下の範囲では、圧入孔に近いほど高い傾向があった。同様に、加熱時間 130 分の場合についても、圧入孔から水平距離が 200～250mm 以下の範囲で高くなる傾向が見られた。

C53 供試体の機械インピーダンスの測定結果を図-4.26 (c) (d) に示す。加熱時間の場合、圧入孔からの水平距離が 200mm 以下で高くなる傾向がみられた。また、加熱時間 130 分の場合、150～220mm の範囲では圧入孔に近いほど測定値は高い傾向があった。

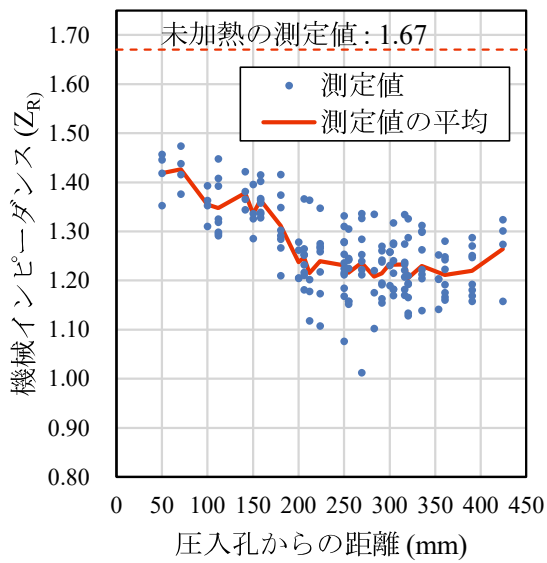
機械インピーダンスの向上範囲が圧入による改質材の浸透域であり、圧入孔に近い範囲には改質材が十分に浸透したと考えられる。ただし、いずれの測定値も未加熱の測定値よりも低い。この理由として、機械インピーダンスは静弾性係数と高い相関があり[田場 2015]、静弾性係数が低いほど機械インピーダンスは低い。一方、改質材による補修後の残存ヤング係数は、残存圧縮強度と比較して低い(第3章参照)。このため、補修後でも機械インピーダンスの測定値は、加熱前の測定値よりも低くなったと考えられる。



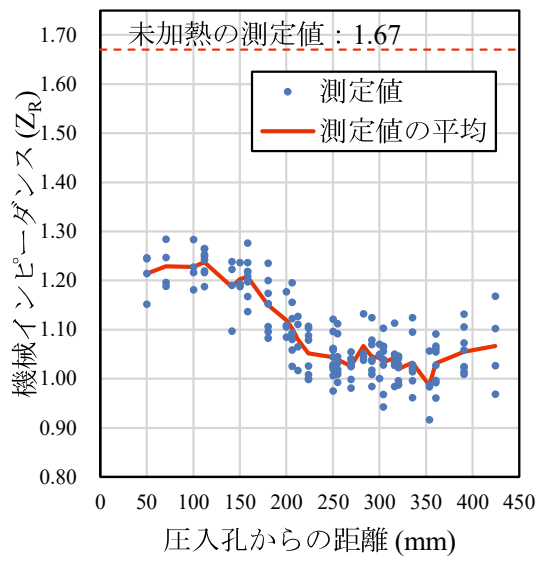
(a) C29 供試体 - 加熱時間 50 分



(b) C29 供試体 - 時間 130 分



(c) C53 供試体 - 加熱時間 50 分



(d) C53 供試体 - 加熱時間 130 分



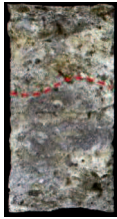



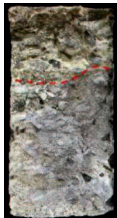

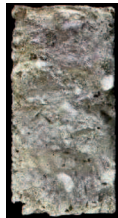
図-4.26 機械インピーダンスと圧入孔からの距離

4.4.6 補修前後の塩化物イオン浸透抵抗性

硝酸銀による呈色反応は、硝酸銀溶液に塩化物イオンが加わると白色の塩化銀沈殿物が生成される反応を利用した方法である[青木ら 2008]. つまり、塩化物イオンが浸透した箇所は白色に呈色する. しかし、本実験では、浸漬期間が 28 日と長かったことや、加熱によるサンプルの損傷が著しかったため、硝酸銀による呈色反応域が曖昧で、正確な塩化物イオンの浸透深さを計測できなかった. 参考情報として、硝酸銀噴霧後の供試体割裂面の呈色状況を表-4.5 および表-4.6 に示す. C29 供試体は、加熱・補修後の水平距離 80mm のサンプルは僅かに呈色反応域との境界がみられた(表中に赤色点線で示す.). C53 供試体では C29 供試体と比較して呈色反応域の境界は確認できたが、サンプル側面も呈色しており、側面に塗布したエポキシ塗料から塩化物イオンが浸透してしまったと考えられる. ただし、加熱・補修後の水平距離 80mm のコアは、比較的呈色されていない部分が多く観察された.



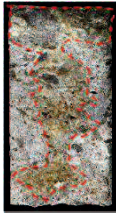





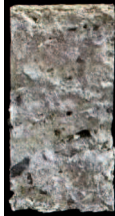
NaCl 水溶液浸透前後の質量変化を図-4.27 に示す. 質量変化は、いずれのパターンでも未加熱と比較して加熱後の値が大きく、加熱・補修後では小さくなった. また、加熱・補修後の値は、圧入孔からの水平距離が 160mm と比較して 80mm の場合で小さいことから、圧入孔に近いほど改質材の浸透量が多いことが示唆される. これらの質量変化の結果は、改質材により、サンプル中の空隙が充填されたため、塩化物イオンの浸透余地がなくなったためであると考えられる. 含浸材を塗布したパターンは、加熱後未補修のパターンと呈色状況がほぼ同等であり、補修効果は確認できなかった.

表-4.5 硝酸銀噴霧による塩化物イオン侵入範囲推定 (C29 供試体)

加熱時間	未加熱	加熱後	加熱・補修後 (圧入孔からの水平距離)		加熱・含浸材塗布
			(80mm)	(160mm)	
50 分					
130 分					

[注] 表中写真上側が加熱面

表-4.6 硝酸銀噴霧による塩化物イオン侵入範囲推定 (C53 供試体)

加熱時間	未加熱	加熱後	加熱・補修後 (圧入孔からの水平距離)		加熱・含浸材塗布
			(80mm)	(160mm)	
50分					
130分					

[注] 表中写真上側が加熱面

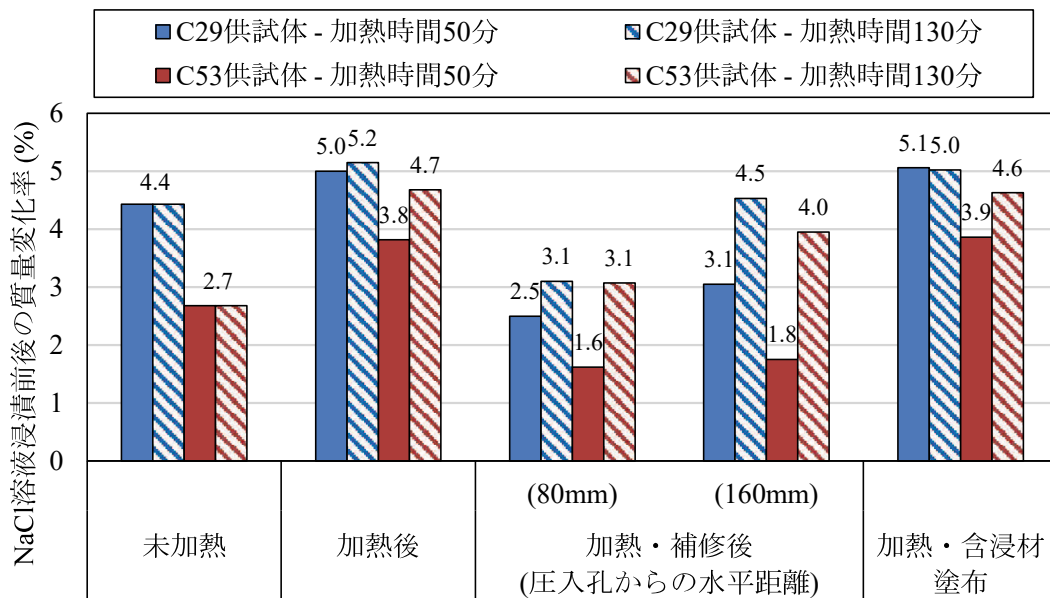


図-4.27 NaCl 水溶液浸漬前後の質量変化


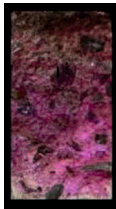
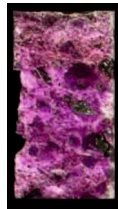


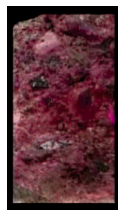
4.4.7 補修前後の中性化抵抗性

C29 供試体の促進中性化試験前のフェノールフタレイン溶液による呈色状況を表-4.7 に示す。加熱時間 50 分の補修なし場合の中性化深さは 4.8mm，加熱時間 130 分の場合、中性化は確認できなかった。受熱温度 (図-4.13) や、TG-DTA 分析 (図-4.16 参照) の結果から、深部まで中性化が進行していると推察されたが、本実験では中性化深さは僅かであった。この理由として、湿式のコアドリルでコアを採取したことや、加熱から中性化試験まで日数が空いたことにより、サンプルが水分と反応して再水和反応が生じたと考えられる。清宮ら [2013]は、中性化深さは、再水和反応などにより、時間の経過とともに大幅に回復すると報告している。加熱・補修後のサンプルについても、中性化は認められなかった。

C53 供試体の促進中性化試験前の呈色状況を表-4.8 に示す。加熱後は加熱時間 50 分で中性化深さ 4.0mm，130 分で 5.2mm であったが、改質材による補修後は、中性化は認められなかった。

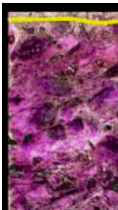
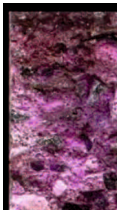
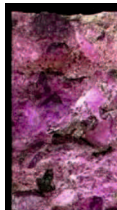
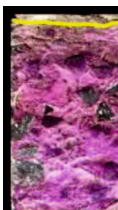
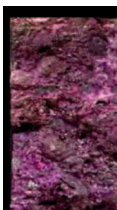

促進中性化試験後の呈色状況を表-4.9 および表-4.10，促進中性化試験後の中性化深さを図-4.28 に示す。C29 供試体の促進中性化試験後の中性化深さは、未加熱の場合の 13.2mm に対し、加熱を行った場合、加熱時間 50 分で 24.7mm，130 分で 32.1mm と増加した。一方、改質材の圧入による補修を行った場合は、中性化深さは小さくなり、特に圧入孔からの距離が 80mm の位置の場合は中性化が認められなかった。C53 供試体も同様の傾向を示した。このことから、改質材による補修により、中性化抵抗性が向上することが認められた。含浸材を塗布したパターンは、加熱後未補修のパターンと呈色状況がほぼ同等であり、補修効果は確認できなかった。

表-4.7 促進中性化試験前の中性化深さ (C29 供試体)

加熱時間	加熱後	加熱・補修後 (圧入孔からの水平距離)	
		(80 mm)	(160 mm)
50 分			
	4.8mm	0.0mm	0.0mm
130 分			
	0.0mm	0.0mm	0.0mm

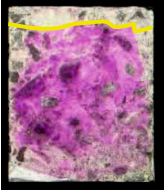

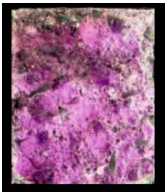

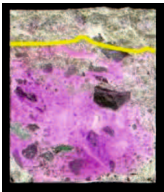

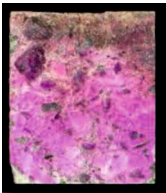


[注] 表中写真上側が加熱面

表-4.8 促進中性化前の中性化深さ (C53 供試体)

加熱時間	加熱後	加熱・補修後 (圧入孔からの水平距離)	
		(80 mm)	(160 mm)
50 min			
	4.0mm	0.0mm	0.0mm
130 min			
	5.2mm	0.0mm	0.0mm


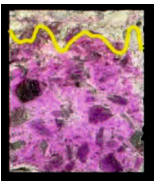
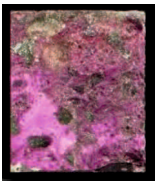
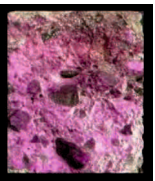

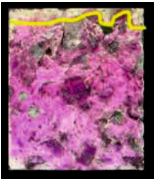
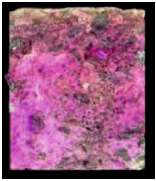
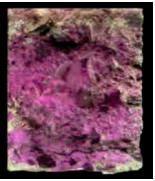
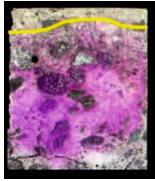
[注] 表中写真上側が加熱面

表-4.9 促進中性化後の中性化深さ (C29 供試体)

加熱時間	未加熱	加熱後	加熱・補修後 (圧入孔からの水平距離)		加熱・ 含浸材塗布
			(80mm)	(160mm)	
50 min					
		24.7mm	0.0mm	9.1mm	24.6mm
130 min					
		13.2mm	32.1mm	0.0mm	11.6mm

[注] 表中写真上側が加熱面

表-4.10 促進中性化後の中性化深さ (C53 供試体)

加熱時間	未加熱	加熱後	加熱・補修後 (圧入孔からの水平距離)		加熱・ 含浸材塗布
			(80mm)	(160mm)	
50 min					
		24.4mm	0.0mm	0.0mm	23.8mm
130 min					
		0.0mm	8.9mm	0.0mm	10.8mm

[注] 写真上側が加熱面

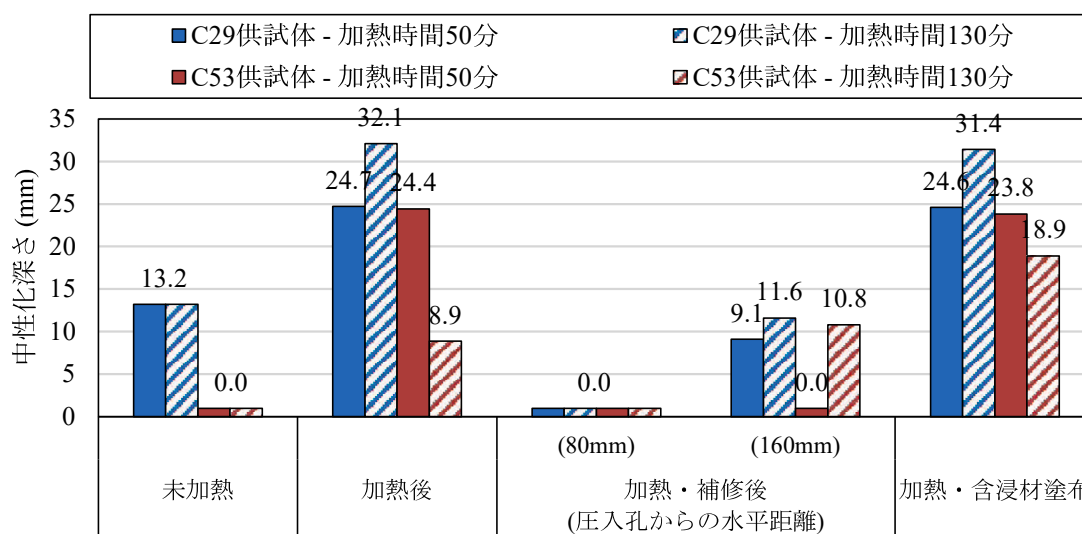


図-4.28 促進中性化試験後の中性化深さ

4.4.8 圧入工法による改質材の浸透範囲の検討

イオンクロマトによるLi元素定量分析の結果を図-4.29に示す。いずれのパターンでも、圧入孔から水平距離が近いほどLi検出量が多い。また、圧入孔からの距離が同じで、加熱面からの深さが異なる場合、加熱面に近いほどLiの検出量が多い。このことから圧入された改質材は、圧入孔からの水平距離が近いほど浸透し、かつ加熱面側に近いほど浸透したと推察される。この結果は、機械インピーダンスによる改質材浸透範囲の推定が、採取コアによる圧縮強度の回復範囲よりも広いことと一致している。未加熱のコンクリートに簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法を用いて亜硝酸リチウムをコンクリート中に圧入した場合、亜硝酸リチウムは圧入孔から同心円状に浸透する[川崎ら2021]。しかし、本実験では、加圧注入された改質材は表層（加熱面）に多く浸透した。これは、加熱面に近いほど受熱温度が高く、コンクリートの緻密性が失われ、改質材が浸透し易くなったためであると考えられる。圧入による改質材の浸透イメージを図-4.30に示す。また、加熱温度を比較すると、いずれの供試体も130分加熱の場合にLiの検出量が多い傾向があった。これは、改質材の圧入量の違いによるものと見られる。

内部圧入と外部圧入を比較すると、概ね同様の傾向であった。圧入速度は内部圧入と比較して外部圧入が大きいことから、外部圧入は、加熱されたコンクリートに対して有効であることが分かった。

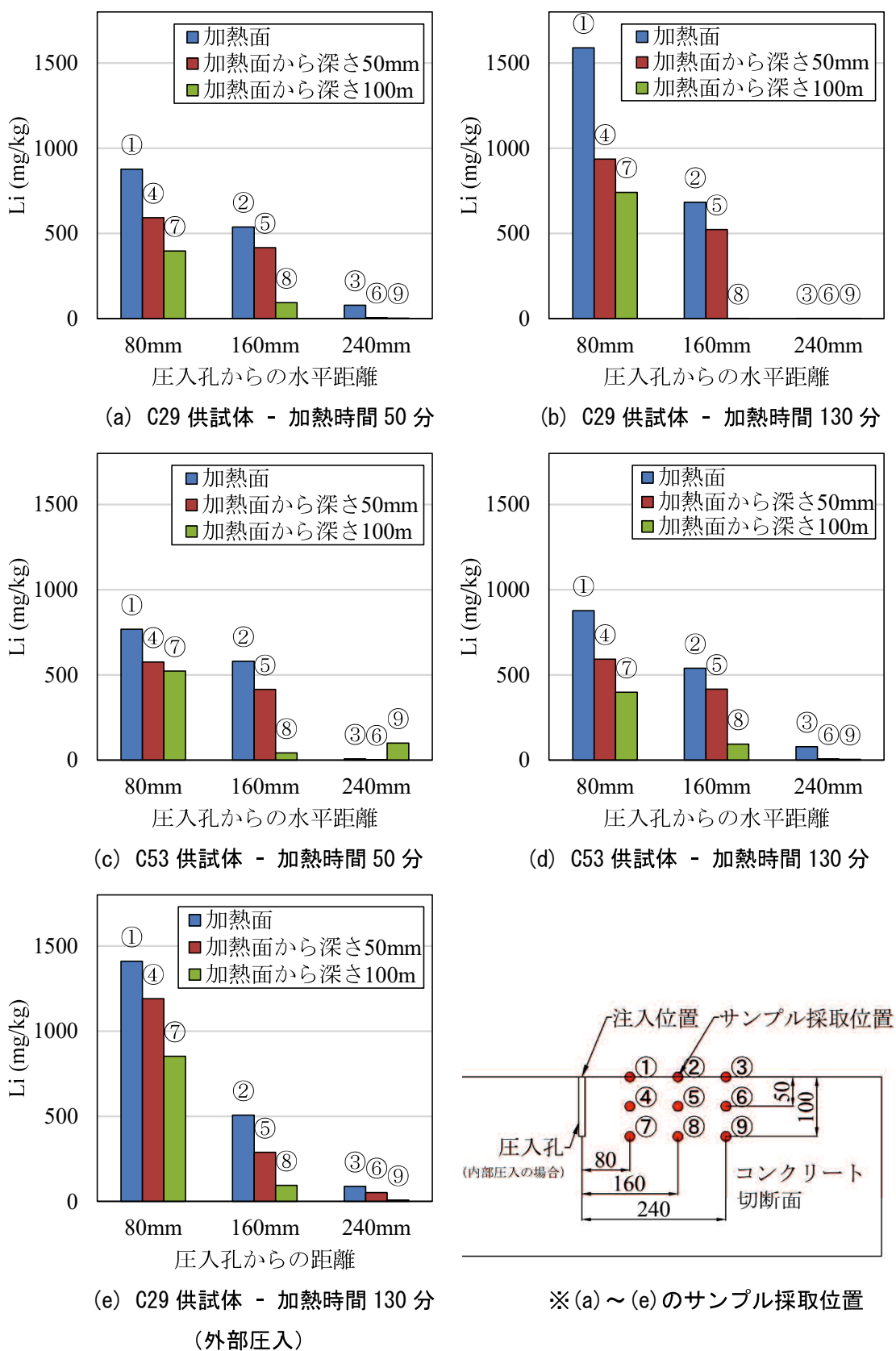


図-4.29 イオンクロマトによる Li 元素の定量分析結果

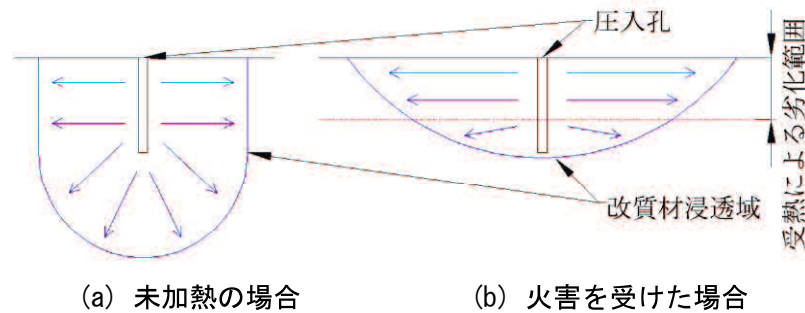


図-4.30 圧入による改質材浸透の挙動

4.5 まとめ

本章は、圧縮強度が 28.5N/mm^2 (C29) および 52.5N/mm^2 (C53) の大型供試体を ISO834 標準加熱曲線に基づいて 50 分または 130 分間加熱した後、改質材を内部圧入または外部圧入で圧入し、その補修効果を考察した。得られた結果を以下のようにまとめる。

- (1) 本実験では、加熱前の強度が加熱時の内部温度に与える影響は小さく、加熱時間が 50 分の場合、加熱面から深さ 70~75mm までの範囲が 300°C 以上、25~40mm までの範囲が 500°C 以上となったと推定される。加熱時間が 130 分の場合、加熱面から深さ 40mm までの範囲が 300°C 以上、20mm までの範囲が 500°C 以上になったと推定される。
- (2) 加熱による強度低下は加熱前の強度が高いほど大きい傾向があり、加熱前の圧縮強度を 100% としたとき、残存圧縮強度は、加熱時間 50 分の場合で 78% (C29), 51% (C53), 加熱時間 130 分の場合で 59% (C29), 53% (C53) にそれぞれ低下した。また、56 日間気中養生または水中養生することである程度回復し、養生後の最大残存圧縮強度は、加熱時間 50 分の場合、93% (C29), 84% (C53), 加熱時間 130 分の場合、71% (C29), 71% (C53) であった。
- (3) 加熱後に改質材の圧入による補修を行うことによって、改質材が十分に浸透したとみられる範囲の圧縮強度は加熱前の圧縮強度と同程度か、それ以上となった。圧入孔から水平距離 80mm の位置で採取したコアの残存圧縮強度は、加熱時間 50 分の場合で 127% (C29), 98% (C53), 加熱時間 130 分の場合で 118% (C29), 96% (C53) であった。
- (4) 高温加熱後の中性化抵抗性、塩化物イオン浸透抵抗性は著しく低下するが、改質材の適用により、大幅に改善した。
- (5) 機械インピーダンスの測定とコア強度、イオンクロマト分析の結果より、改質材は、受熱温度が高い加熱面側により多く浸透した。本実験の圧入方法と圧力の場合、改質材の加熱面付近の浸透範囲は圧入孔を中心に直径 430~500mm 程度であった。
- (6) 外部圧入を用いた場合、内部圧入と比較して注入速度は早く、浸透範囲に大きな差はなかったことから、火害の補修に対して外部圧入は有効である。

参考文献

- ・ 一般社団法人コンクリートメンテナンス協会(JCMA)：コンクリート構造物を対象とした亜硝酸リチウムによる補修の設計・施工指針（案），2022.
- ・ 安部武雄，古村福次郎，戸祭邦之：高温度における高強度コンクリートの力学的特性に関する基礎的研究，日本建築学会構造系論文集，64(515)，163-168，1999.
- ・ 吉村福次郎：高温度におけるコンクリートの力学的性質に関する研究（その2），日本建築学会論文報告集，173，17-24，1970.
- ・ 金氏裕也，黒田保，吉野公：コンクリート中の水分移動に関する簡易解析手法の検討，コンクリート工学年次論文集，39(1)，451-456，2017.
- ・ 春畑仁一，新井真，池田憲一：鉄筋コンクリート造集合住宅における火災によるコンクリートの強度低下に関する研究，日本建築学会構造系論文集，85(769)，439-447，2020.
- ・ 春畑仁一：火災を受けた鉄筋コンクリート造集合住宅の火害部コンクリートの強度低下とその調査手法に関する研究，東京理科大学院博士論文，2021.
- ・ 清宮理，本田陵二，篠田佳男：トンネル内車両火災によるコンクリートの火害と劣化診断，コンクリート工学年次論文集，35(1)，1129-1134，2013.
- ・ 青木優介，嶋野 慶次，三好佑果，鈴木正志：硝酸銀溶液噴霧法による硬化コンクリート中への塩化物イオン浸透予想，コンクリート工学年次論文集，30(1)，759-764，2008.
- ・ 川崎佑磨，康田雄太，北田達也，江良和徳：RC 部材の背面側の鉄筋を対象としたリハビリカプセル工法による亜硝酸リチウムの浸透範囲に関する研究，JCI-TC182A 既設コンクリート構造物の予防保全を目的とした調査・診断・補修に関する研究委員会，289-294，2021.
- ・ 田場一矢，石神暁郎，中村和正：機械インピーダンス法を用いた補修後のコンクリート開水路に発生する浮き・剥離の検出に関する検討，コンクリート工学年次論文集，37(1)，1843-1848，2015.
- ・ 波田野晟大，黒田保，吉野公，金氏裕也，津村尚侑：コンクリート内部への亜硝酸リチウム水溶液の浸透深さに与える圧入条件の検討，土木学会中国支部第71回研究発表会，346-349，2019.

第5章 改質材の火害以外への適用に関する検討

5.1 はじめに

本章では、改質材の火害以外への適用を検討するために、極端に水セメント比と単位水量を大きく、または単位セメント量を小さく、かつ混和剤を添加しない調合で作製したコンクリートに改質材を適用し、改質後の力学性能、耐久性、長さ変化および透気性を評価した。

5.2 実験概要

実験のフローを図-5.1 に示す。

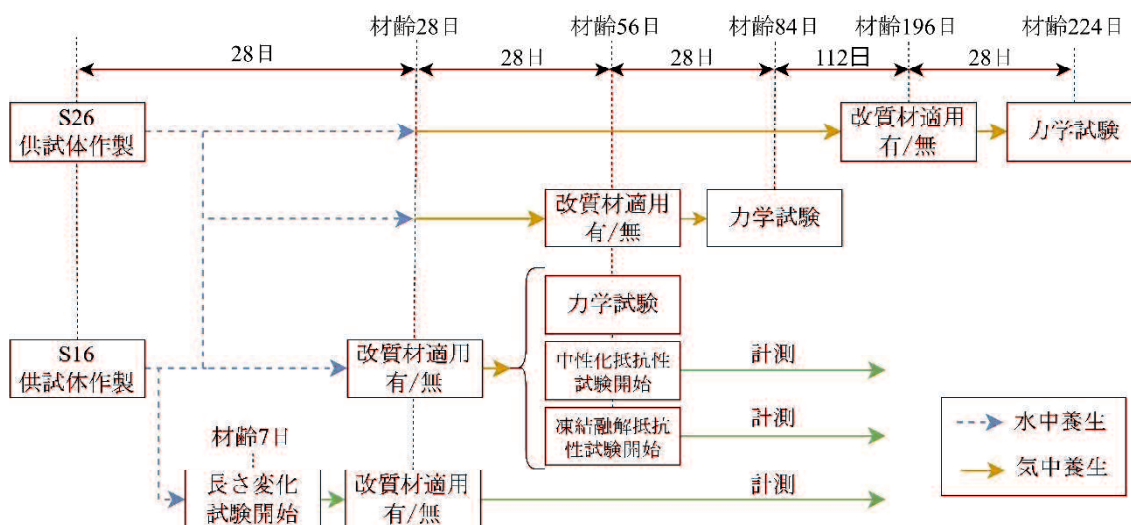


図-5.1 実験のフロー

5.2.1 コンクリート供試体

コンクリート供試体の調合および力学性能の試験結果を表-5.1 に、使用材料を表-5.2 に示す。建築工事標準仕様書・解説 (JASS5) [AIJ2022]では、良好なワーカビリティ、均質性および耐久性などを確保するために普通コンクリートの水セメント比と単位水量の最大値は、それぞれ 65%と 185kg/m³ と定められている。また、単位セメント量の最小値は 270kg/m³ と規定されている。本実験では、改質材の低品質コンクリートに対する改質効果を検討するために、単位水量が 185kg/m³ を超えるコンクリート (S26 供試体) または単位セメント量が 270kg/m³ より少ないコンクリート (S16 供試体) を作製した。なお、シリーズ S26 は AE 減水剤を使用していないため、その空気量は 1.0%と少ない。

コンクリートの練り混ぜ方法は、ポルトランドセメントと細骨材をコンクリートミキサーに投入して 2 分間混合した後、水を加えて 1 分間攪拌し、さらに粗骨材を投入して 2 分間練り混ぜた。作製した供試体は、直径 100mm×高さ 200mm の円柱供試体または 100mm×100mm×400mm の角柱供試体とした。材齢 1 日で脱型し、20±2°Cの標準水中養生や 20±3°C, R.H.60%の気中養生を図-5.1 に示す期間に行った。

表-5.1 用いたコンクリートの調合と力学性能

シリーズ	W/C (%)	単位質量(kg/m ³)					SI (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)	ヤング係数 (kN/mm ²)
		W	C	S	G	AD				
S26	70	195	279	748	1045	-	22.0	1.0	25.8	24.5
S16	75	185	247	837	1020	0.037	20.5	5.6	15.9	19.9

表-5.2 供試体に用いた材料

記号	種類	骨材の粒度 (ブレン値)	密度 (g/cm ³)	粗粒率
W	上水道	-	1.00	-
C	普通ポルトランドセメント	-	3.15	-
S	海砂	0-5mm	2.57	2.90
G	碎石	5-20mm	2.73	6.68
AD	標準型 AE 減水剤	-	1.04	-

5.2.2 改質材の適用方法

実験に用いた改質材の調合および改質方法は、第3章と同様に、Na/Si モル比：1.25、固形分率 16.64%で調合した改質材（表-2.1 中のシリーズ 1.25）に、3日間供試体を浸漬させて改質を行った。

5.3 試験項目と試験方法

5.3.1 力学試験

円柱供試体を用いて試験を行った。加圧面を研磨した後、JIS A 1108 に準じて圧縮強度およびヤング係数を測定した。測定は各パターンでそれぞれ3本ずつ行い、3本の平均値を測定値とした。

5.3.2 促進中性化試験

角柱供試体を用いて試験を行った。中性化の促進条件は、JIS A 1153 に準じて温度 20°C、R.H.60%、CO₂ 濃度 5%とした。促進中性化試験中は1週間または2週間ごとに供試体を促進中性化装置から取り出して切断し、切断面にフェノールフタレイン溶液（フェノールフタレイン 1%エタノール溶液）を噴霧した。その後、呈色部までの深さを計 10 点測定し、その平均値を試験結果とした。中性化深さ測定後に切断面を密閉し、供試体を促進中性化装置に戻し、次の測定まで試験を続けた。

5.3.3 凍結融解抵抗性試験

角柱供試体を用いて、JIS A 1148（コンクリートの水中凍結融解抵抗試験方法 A 法）に準じて相対動弾性係数および質量の測定を行った。試験に用いる供試体は、2日間水中に浸漬し、飽和状態にしてから初期質量および初期の相対動弾性係数を測定した。凍結融解抵抗試験は、供試体中心部の温度が5°Cから-18°Cに下がり、-18°Cから5°Cに上がる過程を1サイクルとし、1サイクルの所要時間は3～4時間とした。試験は供試体が破壊するか、300サイクルまで実施し、質量と相対動弾性係数の測定を30サイクルごとに行った。

5.3.4 長さ変化試験

改質材の浸漬によるコンクリートの体積変化挙動を検討するために、JIS A 1129-2（モルタル及びコンクリートの長さ変化測定方法-第2部：コンタクトゲージ法）に準じ、改質材適用前後の供試体の長さ変化と質量変化を20±3°C、R.H.60%の環境下で測定した。長さ変化測定の様子を写真-5.1に示す。試験には角柱供試体を用いた。試験体の作製後に20°Cの標準水中養生を行い、材齢7日から測定を始め、材齢28日から3日間改質材に供試体を浸漬し改質を行った。浸漬後、長さ変化と質量変化の測定を継続した。



写真-5.1 長さ変化測定の様子

5.3.5 透気係数の測定

角柱供試体を用いて、トレント法（ダブルチャンバー法透気試験機）によって透気係数を測定した。測定位置が重ならないように4か所で測定を行い、その平均値を測定結果とした。測定の様子を写真-5.2に示す。なお、測定時にコンクリートの表面水分率を高周波容量式の水分計で測定し、コンクリートの表面水率は2.3%であった。



写真-5.2 透気係数測定の様子

5.4 実験結果および考察

5.4.1 力学性能

S26 および S16 供試体の力学性能の試験結果を図-5.2 に示す。圧縮強度とヤング係数の増加率は、改質材適応の有無による試験値の差を、改質材適用なしの試験値で除して算出した。

S26 および S16 供試体のいずれも、改質材浸漬によって圧縮強度とヤング係数が増加した。増加率はそれぞれ 10%と 20%程度であった。材齢 28 日に改質材を適用した S26 と S16 供試体の強度を比較すると、S16 供試体の圧縮強度の増加率は S26 供試体より低い。これは、S16 供試体のセメント量が、S26 供試体よりも少なく、改質材と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応による改質効果が限定されたためであると考えられる。ヤング係数の増加率については、S16 供試体は S26 供試体より大きい傾向を示した。これは、S16 供試体の改質材適用なしのヤング係数が小さいためである。

S16 では改質材適用時の供試体材齢を 28 日に加えて、56 日、196 日としている。それぞれ比較すると、改質材適用時の材齢が力学性能の増加に与える影響はほとんど見られなかった。したがって、コンクリートの改質時の材齢によらず、改質材による改質効果は期待できると考えられる。

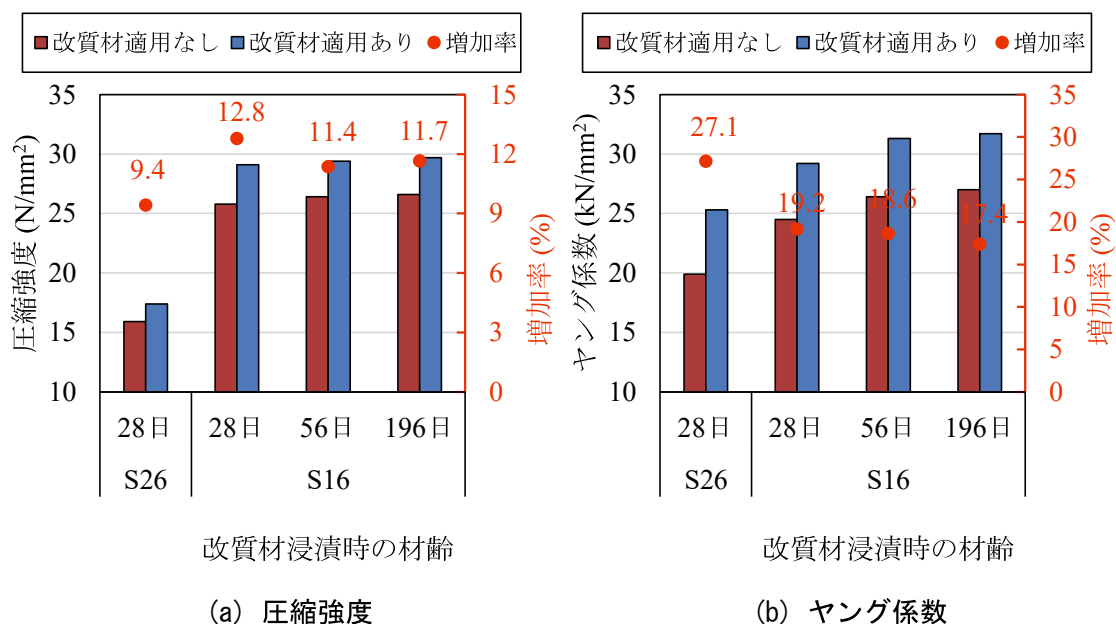


図-5.2 力学性能の試験結果

5.4.2 中性化抵抗性

促進中性化試験後の変色状況を表-5.3, 表-5.4に, 中性化深さの試験結果を図-5.3に示す. S26 供試体の場合, 未浸漬供試体の中性化深さは, 2週目以降でゼロから増加したが, 改質材に浸漬した供試体は, 6週目まではゼロであった. ただし, 6週目以降のグラフの傾きは改質材浸漬有無によらずほぼ同じであり, 6週目以降の中性化速度(経過時間あたりの中性化深さの増加量)はほぼ同程度であった. つまり, 改質材の浸漬は中性化の開始時点が遅らせたが, 一度始まった中性化の速度は低下しなかった. ただし, 同じ中性化期間に対して, 浸漬した供試体の中性化深さは小さい. この結果より, 改質材は供試体の表層部を改質したものの, 内部の改質は十分ではなかったことが示唆される. この理由として, 浸漬による改質材の適用方法において, 改質材の有効成分が内部に十分浸透していないことが考えられる.

一方, S16 供試体の場合, 改質材を適用した供試体は, 2週目までは中性化深さが2~3mmのみであり, 中性化の進行は改質材を適用していない供試体に比べて大幅に遅れた. ただし, 7週目の中性化深さは, 改質材の適用していない供試体と同程度であった. このことから, 力学性能試験の結果と同様に, セメント量が少ないコンクリートの場合, 改質材の効果は限定されると考えられる.

表-5.3 促進中性化後の変色状況 (S26 供試体)

供試体の種類	1週	2週	3週	4週	5週	6週	7週
改質材適用あり							
改質材適用なし							

表-5.4 促進中性化後の変色状況 (S16 供試体)

供試体の種類	0週	2週	4週	6週	8週	10週	12週
改質材適用あり							
改質材適用なし							

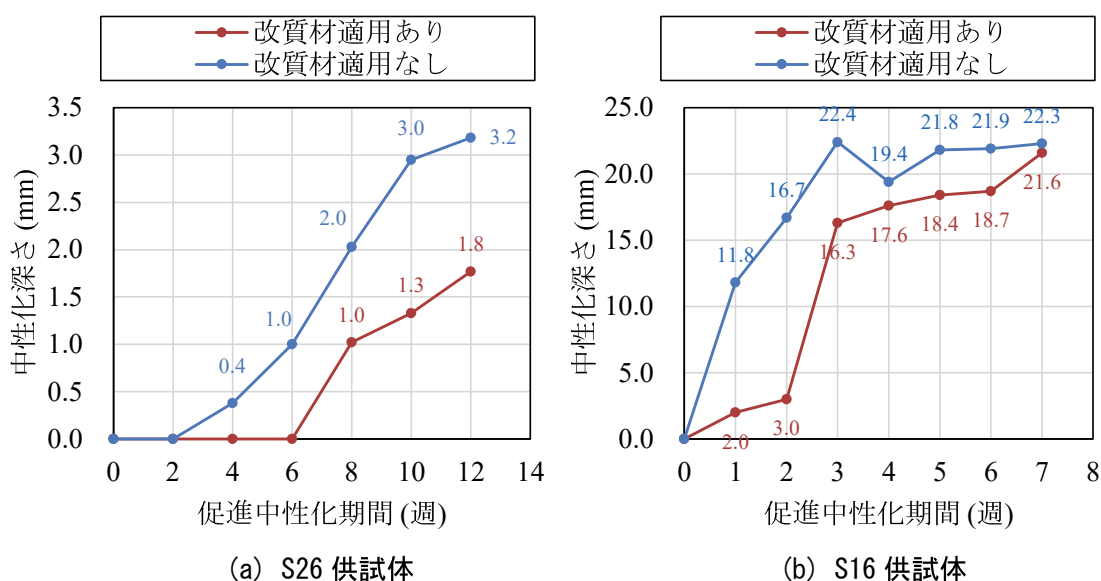


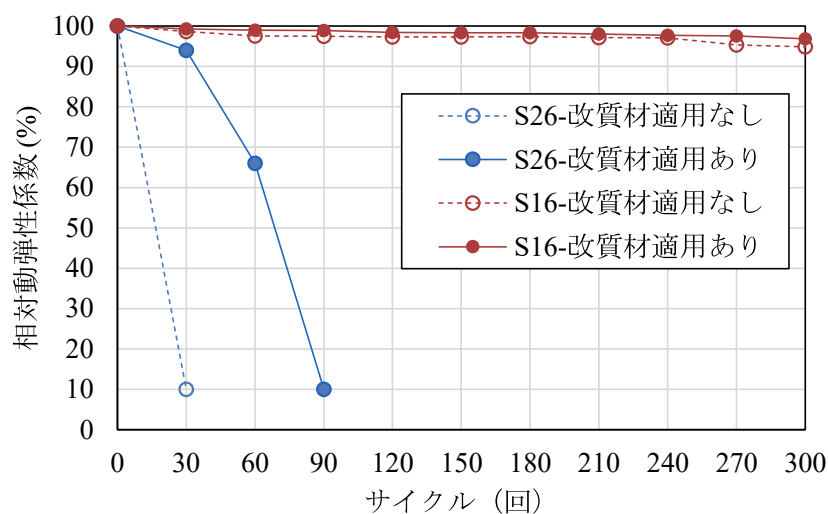
図-5.3 促進中性化試験の結果

5.4.3 凍結融解抵抗性

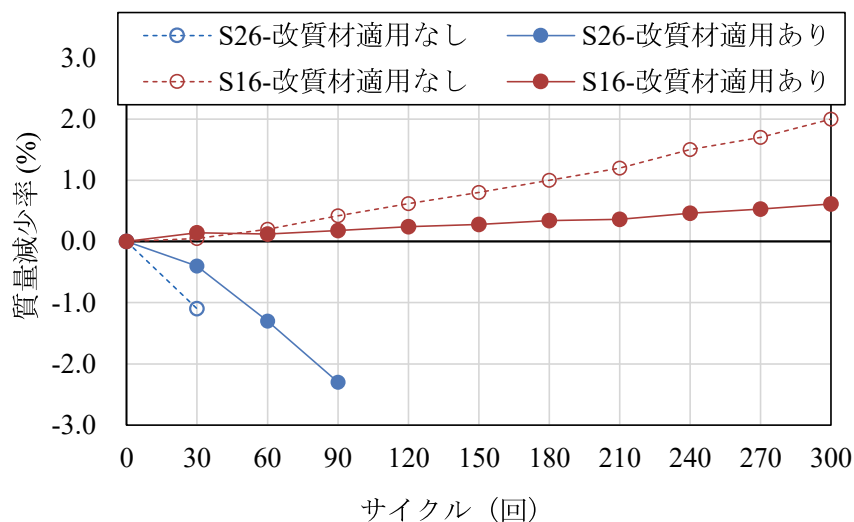
凍結融解抵抗性試験の結果を図-5.4 に示す。S26 供試体の場合、繰り返しの凍結融解によって改質材を適用していない供試体は 30 サイクルで破壊された。S26 供試体は混和剤を添加しておらず、空気量が 1.0% と低いため、改質材適用の有無にかかわらず凍結融解作用に対する抵抗性は著しく低い。一方、改質材を適用した供試体は 90 サイクルで破壊された。改質材の適用によって供試体破壊時のサイクル数が増加したことから、空気量が著しく低いコンクリートにおいて、改質材の適用が耐凍害性の向上に寄与することが認められた。ただし、改質材の適用後も依然として耐凍害性は低い。この理由として、浸漬による改質材の適用方法は、供試体内部の改質に対して不十分であったことが考えられる。したがって、十分な効果を得るためには、改質材の適用方法の変更や、表面保護等の組み合わせが必要と考えられる。

一方、標準型 AE 減水剤を添加し、空気量が 5.6% の S16 供試体の場合、300 サイクル後、改質材を適用した供試体の相対動弾性係数は 96.8% であったのに対し、改質材を適用していない供試体の相対動弾性係数は 94.9% であった。つまり、改質材に浸漬することで、耐凍害性の高いコンクリートであっても耐凍害性が向上する。

図-5.4(b) に示すように、AE 剤を添加した S16 供試体の質量は、改質材適用の有無によらず、サイクル数の増加に伴って減少した。この結果は一般的な知見と一致している。しかし、試験の早期に破断した S26 供試体の質量は逆に増加した。原因は不明であるが、供試体内部の細孔の破壊により細孔が連通し吸水率が増加したためと推測している。



(a) 相対動弾性係数

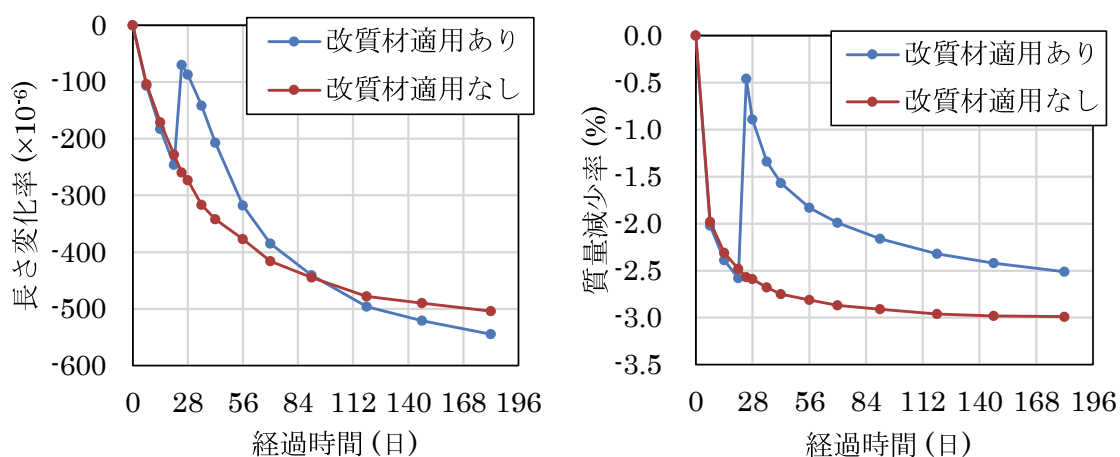


(b) 質量減少率

図-5.4 凍結融解抵抗性試験の結果

5.4.4 長さ変化と質量変化

長さ変化と質量変化についての試験結果を図-5.5に示す。長さ変化の試験期間（材齢28～30日の3日間）に改質材に浸漬したため、一時的に供試体の長さが増加したものの、90日後の長さ変化率は未浸漬の試験体と同程度であった。この結果により、改質材の適用はコンクリートの体積変化にほぼ影響を与えないと言える。しかし、改質材の適用のため、供試体の乾燥による質量減少は、改質材を適用していない供試体より少なかった。



(a) 長さ変化率 (b) 質量変化率

図-5.5 長さ変化試験の結果 (S16 供試体)

5.4.5 透気係数

透気係数の試験結果を図-5.6 に示す. 透気係数の指標としての KT 値は小さいほど, コンクリートは緻密である. 改質材を適用していない場合は, KT 値は 2.70 であり, 表-5.5 に示す評価グレード[Torrent 1995]によると, 「劣」と評価されたが, 改質材を適用した試験体の場合は, KT 値は 0.67 となり, 「一般」の評価グレードに上がった. そこで, 改質材の適用によってコンクリートが緻密になり, 透気性が低減することが認められた.

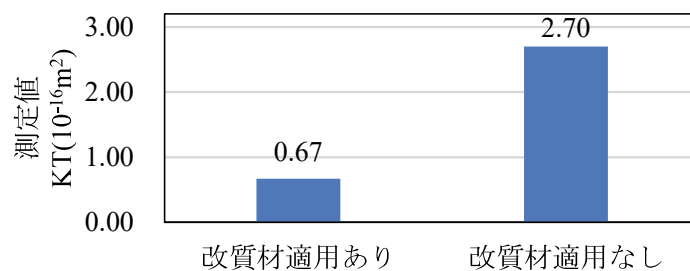


図-5.6 透気係数の測定結果

表-5.5 透気係数評価グレード [Torrent 1995]

透気係数	KT (10 ⁻¹⁶ m ²)
優	0.001-0.01
良	0.01-0.1
一般	0.1-1
劣	1-10
極劣	10-100

5.5 まとめ

改質材の火害以外への適用可能性の検討として、JASS5を満たさないW/Cが65%以上かつ単位水量 185kg/m^3 以上または、単位セメント量 270kg/m^3 以下の調合で作製したコンクリート供試体を改質材に浸漬して改質し、改質後の力学性能および耐久性などについて検討を行なった。得られた結果を以下のようにまとめる。

- (1) 改質材の適用により、圧縮強度は10%程度、ヤング係数は20%程度増加した。また、改質材適用時のコンクリート材齢は、改質効果に影響を及ぼさない。
- (2) 改質材の適用により、コンクリートは緻密化し、中性化抵抗性は向上する。ただし、単位セメント量が小さい場合には効果が低い。
- (3) 改質材の適用により、耐凍害性は向上する。ただし、コンクリートの空気量が著しく低い場合、改質材の適用後も耐凍害性は低い。
- (4) 改質材の適用はコンクリートの体積変化に影響を及ぼさない。

参考文献

- ・ R. J. Torrent and G. Frenzer : A method for the rapid determination of the coefficient of permeability of the covercrete, *Proceedings of the International Symposium Non-Destructive Testing in Civil Engineering* (NDT-CE), 985-992, 1995.
- ・ 金堀雄伍, 櫛原弘貴, 添田政司, 西嶋大貴 : けい酸塩系表面含浸材とカルシウム溶液を併用したコンクリートの品質改善に関する基礎的研究, *コンクリート工学年次論文集*, 37(1), 2015.
- ・ 一般社団法人日本建築学会(AIJ) : 建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事, 2022.

第6章 結論および今後の課題

6.1 結論

本研究は、火害を受けたコンクリートの補修技術として、けい酸リチウムに水酸化ナトリウムを添加した高浸透性を有する改質材を検討し、その補修効果の検証や、実用化に向けた検討を行った。また、火害以外への改質材の適用検討として、低品質のコンクリート供試体を改質材により改質し、改質効果を検証した。本論文は、これらの実験や検討をまとめたものであり、その主な要旨と結論を以下に示す。

第 2 章 高浸透性コンクリート改質材の検討

けい酸塩系表面含浸材の 1 種であるけい酸リチウムに、水酸化ナトリウムを添加した高浸透性と改質効果を有する改質材を検討した。改質材の適切な調合を明らかにするために、けい酸リチウムに添加する水酸化ナトリウムの量と、改質材のコンクリートへの浸透性の関係に着目して実験を行った。さらに、水酸化ナトリウムの添加による改質材の浸透性向上のメカニズムを考察するために、改質材とコンクリート中の水酸化カルシウム間の反応に着目し、重量示差熱分析および X 線回折法を用いて分析した。

その結果、水酸化ナトリウムの添加により、けい酸塩と水酸化カルシウムの反応が緩やかになり、改質材の浸透性が向上することが分かった。ただし、水酸化ナトリウムの添加量が過剰な場合、セメント水和物の分解や結晶化が生じ、浸透性は低下する。浸透性の観点から、水酸化ナトリウムの添加量は Na/Si モル比が 0.50～1.25 の範囲が適切である。

第 3 章 加熱で劣化した小型供試体の改質材による補修実験

第 2 章で検討した改質材を用いて、300～650℃で加熱した普通強度から高強度の 5 種類の供試体の補修実験を行った。加熱温度や加熱後の冷却方法、加熱後の養生方法を実験パラメータとし、改質材による補修がコンクリートの力学性能および耐久性などに与える影響について考察を行った。

その結果、加熱温度・冷却方法・養生方法にかかわらず、改質材による補修によって高温加熱で劣化したコンクリートの力学性能および耐久性が回復することが明らかになった。加熱温度が低く、かつ加熱前の強度が低いほど補修後の強度は加熱前の水準に近づき、特に加熱温度が 300℃の場合、加熱前の強度と同等かそれ以上に回復した。ただし、加熱温度が 650℃においても、最低でも加熱前の 75%程度まで回復した。また、補修後の耐久性は大幅に回復し、特に加熱温度が 500℃の場合、加熱前と同等程度まで回復した。実験によって得られた補修効果を、表-6.1 の判定基準に基づき評価し、表-6.2 にまとめる。

第 4 章 加熱で劣化した大型供試体の改質材による補修実験

改質材を簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法に用いられる圧入工法に適用し、ISO834 標準加熱曲線に準じて加熱した大型供試体の補修実験を行った。補修前後の圧縮強度、中性化

抵抗性、耐凍害性、塩化物イオン浸透抵抗性および中性化抵抗性を測定・比較し、改質材の圧入工法への適用性と、補修範囲および補修効果について検討した。

その結果、改質材は圧入工法に適用可能なことが認められた。また、改質材の浸透が十分であった範囲の圧縮強度と耐久性は加熱前と同水準まで回復した。実験によって得られた補修効果を、表-6.1の判定基準に基づき評価し、表-6.3にまとめる。

第5章 改質材の火害以外への適用に関する検討

改質材の火害以外への適用の検討として、日本建築学会建築工事標準仕様書・同解説（JASS5）を満たさない調合で作製したコンクリートに改質材を適用し、改質材の適用が力学性能、中性化抵抗性、耐凍害性、透気性および長さ変化に及ぼす影響を検討した。

その結果、強度 20～25N/mm² 程度の低強度コンクリートは改質材の適用により力学性能が増加することが分かった。また、中性化抵抗性や耐凍害性、透気性についても改善することが認められた。

以上、本研究で開発したけい酸リチウムと水酸化ナトリウムで構成される改質材は、コンクリートの加熱の有無にかかわらず、高い浸透性を有し、火害を受けたコンクリートを改質し、力学性能や耐久性を回復する効果を有する。また、圧入工法に適用することが可能であり、施工性に優れる。さらに、火害を受けていないコンクリートについても適用可能で、力学性能や、耐久性を向上させる。

表-6.1 補修効果の判定基準

判定	判定基準	
	力学性能	耐久性
◎	加熱前の 90%以上まで回復	十分回復（未加熱と同水準）
○	加熱前の 70%以上まで回復	-
△	加熱前の 70%以下	十分ではない

表-6.2 加熱で劣化したコンクリート供試体の改質材による補修効果^{※1}

	普通強度 (Fc < 36N/mm ²)			高強度 (Fc ≥ 36N/mm ²)		
	300°C	500°C	650°C	300°C	500°C	650°C
圧縮強度	◎	◎	◎	○	○	△
ヤング係数	○	○	△	△	△	△
耐久性 [※]	-	◎	△	-	◎	△

[注] ※1 加熱後に自然冷却した場合の結果

※2 中性化抵抗性, 凍結融解抵抗性

表-6.3 圧入工法による加熱で劣化したコンクリート供試体の改質材による補修効果

		普通強度(29N/mm ²)			高強度(53N/mm ²)		
		圧入孔からの水平距離			圧入孔からの水平距離		
		80mm	160mm	240mm	80mm	160mm	240mm
50分 加熱 ^{※1}	圧縮強度	◎	◎	◎	◎	○	○
	耐久性 ^{※2}	◎	◎	-	◎	◎	-
130分 加熱 ^{※1}	圧縮強度	◎	◎	○	○	○	△
	耐久性 ^{※2}	◎	◎	-	◎	◎	-

[注] ※1 ISO834 標準加熱曲線による加熱時間

※2 中性化抵抗性

6.2 今後の課題

本研究では、実構造物の補修・改質方法として、改質材が亜硝酸リチウム簡易型内部圧入工法に用いられる圧入工法に適用可能であることを確認した。亜硝酸リチウム簡易型内部圧入工法は、塩害や中性化、アルカリシリカ反応による劣化の補修に広く利用され、その施工技術は長年にわたって確立されており、2020年4月には、「コンクリート構造物を対象とした亜硝酸リチウムによる補修の設計・施工指針（案）」（一般社団法人コンクリートメンテナンス協会）の初版が、2022年4月には第2版が発刊されている。改質材の圧入工法による補修技術の実用化にあたっては、これらを参考にすることができる。簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法の標準的な施工フローを上記設計・施工指針（案）から抜粋して図-6.1に示す。ただし、実用化にあたっては、いくつかの項目について今後の検討が必要である。以下に、それらを整理して示す。

(1) 設計圧入量

簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法では、設計圧入量はコンクリート中のアルカリ総量（ASRに適用する場合）または塩化物イオン量（塩害に適用する場合）に応じて算出される。改質材による補修（改質）の場合、コンクリートの力学性能、耐久性を改善するために、補修対象のコンクリート全体に改質材を浸透させる必要がある。したがって、対象コンクリート体積、劣化程度、補修範囲などに応じた圧入量を設定する必要があり、今後これらを明らかにする必要がある。

(2) 圧入孔の配孔

簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法では、圧入孔の間隔を500mmとし、隣接する圧入孔の間隔が等しくなるよう千鳥配置とすることを基本としている。しかし、改質材は、亜硝酸リチウム水溶液とは異なり、コンクリート中の成分と反応して固化するため、圧入可能な時間が限られ、1孔あたりの浸透範囲も限定される。また、圧入時間や浸透範囲は、コンクリートの受熱温度、劣化程度、強度などによっても変化する可能性がある。したがって、今後データを蓄積し、ある程度過密配置を許容するか、構造物の劣化の程度に応じて設定する必要があると考えられる。

(3) 補修効果の検証方法

本研究の実験では、コアの採取により補修効果を検証したが、実構造物で多数のコアを採取することは適切ではない。第4章で示したコンクリートテスターによる機械インピーダンスの測定や、第5章で示したトレント法による透気係数の測定等の非破壊検査による方法や、少量の粉末による化学分析による効果検証が望ましい。これらの非破壊検査方法と、力学性能や耐久性の回復の相関については、データを蓄積し、検討する必要がある。

(4) 鉄筋コンクリートに対する補修効果の検証

本研究の実験では、実験に用いた供試体は全て無筋コンクリートを用いて行った。今後の実用化に向けては、鉄筋コンクリートを用いて、改質材の浸透挙動や、補修後の性能について検討する必要がある。

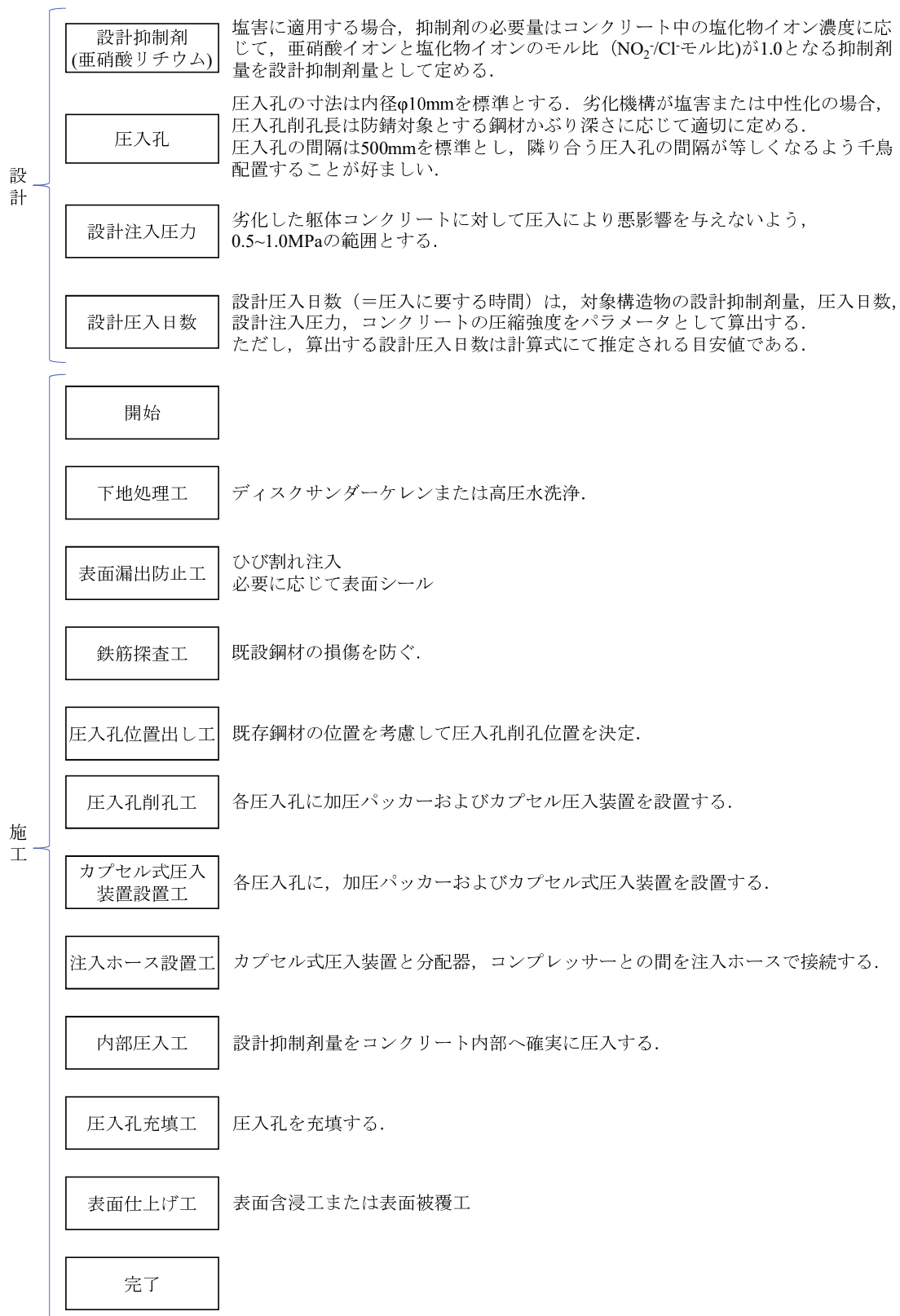


図-6.1 簡易型亜硝酸リチウム内部圧入工法 設計・施工フロー

[コンクリート構造物を対象とした亜硝酸リチウムによる補修の設計・施工指針(案),

一般社団法人コンクリートメンテナンス協会, 2022. 4. より抜粋]

付録：本論文に関する著者の発表論文

1. Development of Silicate-Based Surface Impregnation Solution with High Permeability for Restoration of Degraded Concrete, Tatsuya Kitada, Zhuguo Li Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.22, pp.294-310, 2024.6.

本論文との関係：第2章

2. Performance recovery of fire-damaged concrete by impregnation of NaOH-added lithium silicate, Zhuguo Li, Tatsuya Kitada, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.22, pp.751-769, 2024.12.

本論文との関係：第3章

3. 大型供試体を用いた高浸透型含浸材による火災損傷コンクリートの補修効果の検討, 北田達也, Nguyen Van Son, 李柱国, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.24, pp.113-118, 2024.10.

本論文との関係：第4章

4. 高浸透型けい酸塩系含浸材による低品質コンクリートの性能向上技術に関する研究, 李柱国, 北田達也, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.24, pp.257-262, 2024.10.

本論文との関係：第5章

謝辞

本論文は、筆者が山口大学大学院創成科学研究科博士前期課程での研究成果を礎として、極東興和株式会社にて在籍しながら、社会人学生として山口大学大学院創成科学研究科博士後期課程にて在籍し、2022年4月から2025年3月までの3年間にわたって取り組んだ研究をまとめたものです。

本論文の査読を務めてくださった山口大学大学院創成科学研究科教授 李柱国先生に心より感謝申し上げます。李先生には、筆者が学部4年時に建築材料研究室に配属されて以来10年間にわたり、研究のみならず、研究に取り組む姿勢や社会人としての在り方についてもご指導いただきました。ときには休日の貴重な時間を割いてご助言をくださり、先生からの教えは、今後の人生において計り知れない財産となると確信しています。

また、山口大学大学院創成科学研究科教授 中村秀明先生、同教授 山田和彦先生、同教授 吉武勇先生、同講師 山田悠二先生、さらに群馬大学大学院理工学府物質環境類土木環境プログラム教授 小澤満津雄先生には、ご多忙の折にもかかわらず本論文の副査をお引き受けいただきました。審査では本論文のテーマである火害を受けたコンクリートの補修に対して、貴重なご意見を頂戴し、本論文の内容をさらに高めることができました。深く感謝申し上げます。

筆者が山口大学大学院に所属し、ともに研究に励んだ建築材料学研究室の卒業生や在学生の皆様にもさまざまな助言や支援をいただきました。特に、本研究を共に進めてくださった当時大学院生であった田場祐道氏（現、太平洋セメント株式会社）、当時学部生であった荒二井絢加氏、永島諄規氏、大学院博士前期課程2年生の武田香織氏には、研究を遂行するうえで真摯に協力していただきました。また、山口大学での実験に際しては、技術職員の牧原貴之氏に供試体の搬入などでご支援をいただきました。皆様に心より感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、さまざまな実験を実施し、多方面から支援をいただきました。特に、一般財団法人建材試験センター西日本試験所の杉原大祐氏には、筆者が学部生のころより試験方法や、設備に関して助言をいただきました。また、鳥取大学大学院工学研究科教授 黒田保先生には、圧入方法について、助言を頂きました。改めて感謝申し上げます。

筆者が在籍する極東興和株式会社の代表取締役社長 山根隆志氏、筆者の上司である技術本部本部長 谷慎太郎博士、元補修部部長（現、PC建設業協会中国支部 事務局長） 岡田繁之氏、元補修部部長 大谷圭介氏（現、補修工事部部長）、元補修部部長 江良和徳博士（現、技術顧問）、技術開発部部長 三原孝文博士には、筆者の大学院入学に際して多大なる支援とご協力をいただき、感謝するばかりです。特に、三原博士には、ご多忙の中、先駆者の立場から技術的な助言や数多くのサポートをいただきました。心より感謝申し上げます。

また、同僚の皆様にも温かくサポートしていただきました。技術開発課 津村尚侑氏、補修営業課 森祐介氏、補修開発課 近藤瑠星氏、NGUYEN VAN SON 氏、石丸航士氏、柞木大氏には惜しみないご協力をいただきました。供試体作製では、技術開発課 森江昭則氏や、グループ会社であるキョクトウ高宮株式会社の工場長 古永真治氏、生産技術部部长 菊池慎吾氏に、急な依頼にも快く対応していただきました。事務的な面では、管理本部本部長 卜部穰氏、経営企画課課長 森下健氏、総務課 小原友哉氏に、多岐にわたるサポートを承りました。筆者の学位取得の機会を与えてくださったことに対し、極東興和株式会社ならびにグループ会社の全社員の皆様へ深い敬意と感謝を申し上げます。

大学院入学当初は、多くの不安を抱えながらのスタートでしたが、大きなトラブルもなく博士論文をまとめることができました。当初の不安は最終的に杞憂に終わり、それもひとえにこれまで支えてくださった関係者の皆様のおかげです。心より感謝申し上げます。

最後に、常に温かく見守り、支えてくれた妻の佳純に感謝の意を表し、謝辞といたします。

2025年3月

北田 達也