

耐寒促進剤(Ca(NO₂)₂)の添加量の違いによるセメント系複合材料の物理化学的考察

北見工業大学 学生会員 ○米山 暁
 北見工業大学 正会員 崔 希燮
 北見工業大学 正会員 井上 真澄
 日産化学工業(株) 正会員 須藤 裕司

1. はじめに

寒中コンクリート施工を行う場合には初期凍害防止のため、初期材齢のコンクリート強度が5N/mm²となるまで適切な温度管理を行う必要があり、一般にジェットヒーターが用いられている。一方、仮囲いの設置が困難な場合には、簡易なシート養生のみでセメントの水和反応を促進させることのできる「耐寒促進剤」が使用される。

現在市販されている耐寒促進剤は、初期凍害を防止できる許容外気温度が部材厚15cmを対象としたシート養生で-4~-8°C程度とされており、外気温が-10°Cを下回る厳冬期には、初期凍害防止の効果をより向上させるために多量添加にする必要がある。現在、無塩化・無アルカリ性の耐寒促進剤の主成分として広く用いられている亜硝酸カルシウム(Ca(NO₂)₂)はその添加により、C₃Aの水和促進に加えてC₃SおよびβC₂Sの溶解度の上昇による水和促進の効果があることが知られており¹⁾、カルシウムアルミネート系水和物(AFt)の生成量増大による空隙充填効果から初期強度増進に効果があるとされている。しかし、耐寒促進剤(Ca(NO₂)₂)を多量添加した場合には、AFtと類似の針状結晶が多量に生成されることにより中・長期強度に悪影響を及ぼす恐れがある。一方、耐寒促進剤を多量添加した場合のコンクリートの強度発現メカニズムと水和生成物の関係について評価・検討している研究は極めて少ない。

そこで本研究では、Ca(NO₂)₂を多量添加した場合の強度発現特性と水和生成物との相関関係を明らかにすることを目的とし、各種の物理化学的検討を行った。具体的には、耐寒促進剤の添加量をパラメータとした配合を対象に、圧縮強度や水和熱の経時変化などの各物性試験を行うとともに、Ca(NO₂)₂を主成分とする耐寒促進剤に含有する亜硝酸イオン(NO₂⁻)および硝酸イオン(NO₃⁻)とC₃Aの反応物質の比較評価と水和生成物の同定を行った。

2. 実験概要

表-1にモルタルの配合を示す。「耐寒剤運用マニュアル(案)」を参考にW/C=0.5、試験練りの結果からS/C=2.0とした。セメントは普通ポルトランドセメント(密度:3.14g/cm³)を、耐寒促進剤には硬化促進成分であるNO₂⁻とNO₃⁻の割合を5.5:4.5とした濃度45%の混合水溶液(CN,密度:1.43g/cm³)を用いた。実験は、CNを添加した場合の水和メカニズムの解明を目的として、材料管理からその後の養生まで、温度10.0±1°C、湿度85±5%の条件で行った。各配合の物性として、内部温度履歴、フレッシュ性状、圧縮強度を測定し評価した。また、所定材齢において水和生成物を同定し、各物性との相関関係を考察した。

表-1 モルタルの配合

配合名	W/C	S/C	単位量 (kg/m ³)			CN (C×%)
			W	C	S	
CN0	0.5	2.0	315	631	1262	0
CN7						7
CN9						9
CN11						11
CN13						13

3. 力学的特性の評価

フレッシュ性状はテーブルフロー試験と温度履歴の結果より評価した。図-1にテーブルフロー試験結果を、図-2に温度履歴を示す。CNを添加した配合では、流動性の低下とともに打設直後の急激な温度上昇が確認された。これは、打込み直後からのC₃Aの水和促進効果によってAFtの生成量が増大する影響により水和熱の上昇とともにAFt生成時のH₂Oの大量消費による流動性の損失が見られたと推測される。

図-3に圧縮強度試験の結果を示す。材齢1日における圧縮強度はCNを添加した配合の方が大きくなる傾向を示した。一方その時の温度履歴は、CNを添加した配合では、打設直後の急激な温度上昇に加えて、4時間から20時間に現れる温度上昇のピークが早まることを確認した。これは、CNの添加量が増加するほどNO₂⁻およびNO₃⁻とC₃Aとの水和が促進される影響で、AFtの生成量が増大し、若材齢(材齢1日)においてモルタル内部の空隙を充填することで良好な強度発現が見られたと推測される。一方、材齢3日以降においてはCNの添加量の増加に伴い強度が小さくなる傾向を示した。これは、CNを添加することで、脆性的破壊を伴う針状結晶であるAFtの生成量の増大とともに通常の水和反応による水和生成物が相対的に減少する原因から材齢3日以降の強度が低下したと推測される。

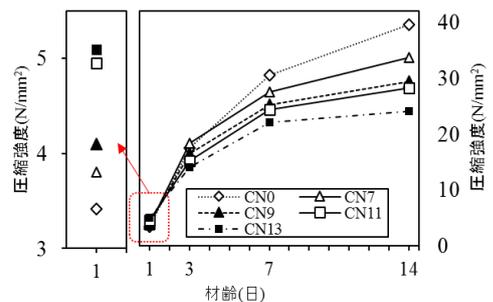
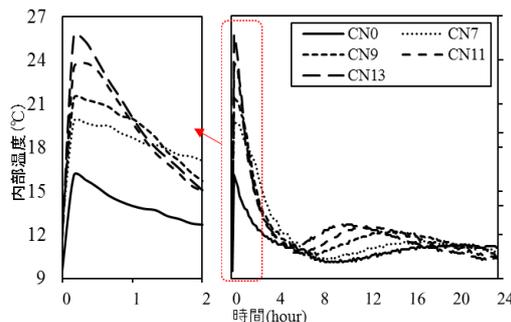
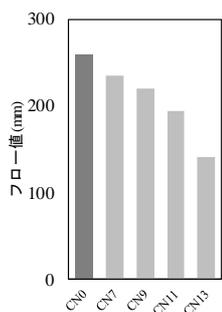


図-1 フロー試験結果

図-2 温度履歴

図-3 圧縮強度

キーワード エトリンガイト, 亜硝酸カルシウム, 圧縮強度, 亜硝酸系 AFt, C₃A, 寒中コンクリート
 連絡先 〒090-8507 北海道北見市公園町 165 北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科 TEL0157-26-9518

4. 水和生成物の比較評価

4.1 XRD

粉末 X 線回折(XRD)の測定は、管電圧：40kV、管電流：20mA、走査範囲：2θ=5°～65°、ステップ幅：0.02°、スキャンスピード：1°/分の条件で行った。図-4 に XRD プロファイルを示す。生成物としては CN の添加量が多い場合には、エトリンガイトではなく層間に SO_4^{2-} の代わりに NO_2^- や NO_3^- を取り込んだ亜硝酸系 AFt(nitrite-AFt)と硝酸系 AFt(nitrate-AFt)、また亜硝酸系 AFm(nitrite-AFm)と硝酸系 AFm(nitrate-AFm)などの水和物が生成される^{2),5)}。ここで、nitrite AFm の生成は 11.23°から 11.04°にピークが現れ、さらに nitrate AFm のピークも既往の研究から知られているため、本研究では 8°～13°の範囲で水和生成物の同定を行った。

材齢 1 日に着目すると、両ケースともに AFt が生成されているが、ピーク強度は NO_2^- や NO_3^- の影響によって CN13 の方が高いことが確認でき、CN を添加することで total AFt の生成量が増加しているものと推測される。また CN13 では、CN 中の NO_2^- と NO_3^- が主に C_3A との反応において nitrite-AFt と nitrate-AFt が生成され、それらとセメントマトリクスの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との関係から生成される nitrite-AFm および nitrate-AFm⁴⁾ のピークも確認された。この結果から、CN を多量に添加した場合には、硫酸系エトリンガイト(AFt)に加え、nitrite-AFt と nitrate-AFt が多量に生成されることで、モルタル内部の空隙を充填し、良好な初期強度発現に繋がったものと考えられる。

次に材齢 14 日に着目すると、材齢 1 日で確認された AFt はいずれのケースにおいても確認されなかった。これは、AFt が変成し、ピーク位置が変化したためであると推測される。CN13 においては、nitrite-AFm と nitrate-AFm のピーク強度が材齢 1 日より大きくなっていることが確認された。これは若材齢において nitrite-AFt および nitrate-AFt が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応し、nitrite-AFm や nitrate-AFm に変成したことによるものと推測される²⁾。このことから、CN を多量添加したケースにおいて CN 無添加よりも材齢 3 日以降の強度が低いのは、脆性的破壊を伴う AFt 生成量が増大すること、またその際に H_2O が多量消費される影響により C-S-H ゲルや $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの水和生成物の生成量が減少することが要因と推測される。

4.2 SEM

XRD での定性分析結果を参考に、SEM による観察から結晶形を既往研究^{1),3),4)}で見られる水和生成物と比較し、観察された結晶の推定を行った。写真-1、写真-2 に CN0 と CN13 の材齢 1 日における SEM 観察写真を示す。水和生成物は、既往文献で確認できる結晶形やサイズなどを本観察で確認した結晶構造と比較することで判断・推定した^{1),3),4)}。

まず CN0 の場合、写真-1 に示すようなエトリンガイトが幅広く観察され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在も部分的に確認された。

一方、CN13 の場合は、写真-2 のように NO_2^- と NO_3^- がセメント中に含まれる C_3A と反応することで、エトリンガイトとともに nitrite-AFt および nitrate-AFt と推定される針状組織の水和生成物が幅広く観察された^{3),4)}。

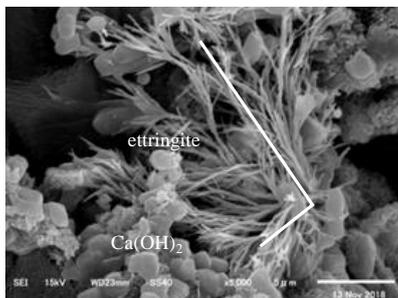


写真-1 CN0_水和生成物(×5000)

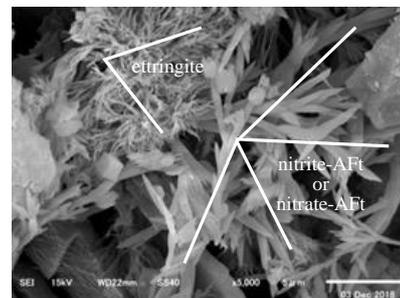


写真-2 CN13_水和生成物(×5000)

5. まとめ

- 1) CN の添加により C_3A の水和促進に加え、 C_3S および $\beta\text{C}_2\text{S}$ の溶解度の上昇による水和促進の影響から、添加量の増加に伴い打込み後の水和熱は上昇した。また、AFt 生成時の H_2O 消費により流動性の低下が見られた。
- 2) CN の多量添加により、硫酸系のエトリンガイトの他に NO_2^- 、 NO_3^- と C_3A が反応することで nitrite-AFt、nitrate-AFt が生成することで、総 AFt 量の増大による空隙充填作用から若材齢において良好な強度発現性が得られたものと考えられる。
- 3) 材齢 3 日以降においては、CN を多量添加した場合には、若材齢時に脆性的破壊をもたらす AFt の多量生成とともに H_2O の消費が多くなり、通常の水和反応による C-S-H および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの生成量が相対的に低減するため、CN 無添加の場合と比較して材齢 3 日以降の強度低下に繋がったと推測される。

参考文献

- 1) P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro : CONCRETE, Microstructure, Properties, and Materials Second Edition, 技報堂出版, pp.181-227, 1995
- 2) 坂井悦郎, 植田由紀子, 相川豊, 二戸信和 : 亜硝酸カルシウムを添加した高炉スラグ高含有セメントの水和, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, pp.62-67, 2017
- 3) Ramachanran, V.S. : Concrete Admixture Handbook, Noyes Publications, U.S.A., pp.741-799, 1995
- 4) M. Balonis et al. : Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of AFm and AFt cement hydrates, Advanced in Cement Research, Vol. 23, Issue 3, pp. 129-143, 2011
- 5) Dumm JQ and Brown PW : Phase assemblages in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, Advances in Cement Research, 8(32), pp.143-153, 1996

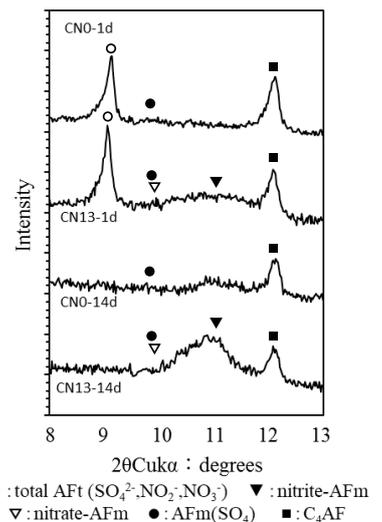


図-4 XRD プロファイル